



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

ULB

# Effiziente Flammschutzformulierungen für ungesättigte Polyesterharze und Polystyrolschäume

Reuter, Jens Kai  
(2020)

DOI (TUprints): <https://doi.org/10.25534/tuprints-00014192>

Lizenz:



CC-BY-NC-ND 4.0 International - Creative Commons, Namensnennung, nicht kommerziell, keine Bearbeitung

Publikationstyp: Dissertation

Fachbereich: 07 Fachbereich Chemie

Quelle des Originals: <https://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/14192>

# Effiziente Flammschutzformulierungen für ungesättigte Polyesterharze und Polystyrolschäume

*Efficient Flame Retardant Formulations for Unsaturated Polyester Resins and Polystyrene Foams*



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie

der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades

Doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

**Dissertation**

von **M.Sc. Jens Reuter**

Erstgutachter: Prof. Dr. Matthias Rehahn

Zweitgutachter: Prof. Dr. Markus Biesalski

Darmstadt 2020

---

**Tag der Einreichung: 05. August 2020**

**Tag der mündlichen Prüfung: 19. Oktober 2020**

Jens Reuter: Effiziente Flammschutzformulierungen für ungesättigte Polyesterharze und Polystyrolschäume  
Darmstadt, Technische Universität Darmstadt,  
Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUpriints: 2020  
URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-141925  
URI: <https://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/id/eprint/14192>

Veröffentlicht unter CC-BY-NC-ND 4.0 International  
International <https://creativecommons.org/licenses/>

---

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Matthias Rehahn und Herrn Prof. Dr. Manfred Döring in der Abteilung Polymersynthese des Fraunhofer-Instituts für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit LBF seit Juli 2016 durchgeführt.

---

## Danksagung

---

Zunächst möchte ich mich bei Herrn Professor Dr. Matthias Rehahn bedanken, dass ich diese Arbeit TU-seitig unter Seiner Betreuung am Fraunhofer LBF anfertigen konnte. Weiterer Dank geht an Professor Dr. Manfred Döring, der meine Arbeit am LBF betreut hat. Danke für die spannenden Themen die ich bearbeiten durfte sowie die Unterstützung und den stetigen Antrieb.

Ein großes Dankeschön geht auch an die Joma Dämmstoffwerk GmbH und die Röchling Stiftung GmbH für die teilweise Finanzierung meiner Arbeit und an alle Beteiligten der durchgeführten Projekte.

Allen Mitarbeitern, mit denen ich in meiner Zeit am Fraunhofer Institut für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit (LBF) zu tun hatte, danke ich für das gute Arbeitsklima und die große Hilfsbereitschaft. Besonders gilt dies für alle „Kaffeetrinker“, die FRPM Supercool Leute, für die Leute aus dem Kilolabor und die Physiker, die mir Während des Umbaus Asyl gewährten, die „Schoppestündler“ und natürlich die ultimative Meme-Gruppe.

Kim Garth und Jacob „bester Freund seit Generationen“ Sag möchte ich für die vielen vielen „classic“ Insider danken. Bei David Kot möchte ich mich dafür bedanken, dass er auf mich immer, wie ein Ruhepol gewirkt hat. Lara Greiner danke ich für die immerwährende Hilfe bei Cone und sonstigen Ergebnissen sowie der musikalischen Unterstützung. Für seine IT-technische Unterstützung und seine zeichnerischen Ergüsse möchte ich Patrick Siegmayer herzlichst danken. Bei Katja Klump möchte ich mich für die gute Laune und dafür, dass sie mir nie böse war, wenn ich gesagt habe, dass ich mal Ruhe brauche, bedanken. Bei meinen beiden Praktikantinnen Captain Kaddah und Ursula „Jorge“ Menges möchte ich mich für die gute Mitarbeit und das Engagement bedanken. Bei Christian „Schmidt“ Battenberg möchte ich mich für „einschlagende“ Erlebnisse während des Praktikums bei ihm bedanken, die dafür gesorgt haben, dass ich am LBF blieb.

An die restlichen Mitglieder aus der Abteilung, darunter Daniela Goedderz, Lais Weber, Philipp Kukla, Ralf Rickert, Daniel Markert, Christian Schmiedl, Kevin Kupka usw. geht ein Dankeschön für die ergiebigen Gespräche (fachlich wie nicht fachlich) sowie die diversen Freizeitaktivitäten.

Besonderer Dank geht schließlich noch an Eleni und Joe, dafür dass sie einfach die geilsten Bürokollegen waren, die man sich vorstellen kann.

Außerhalb der Arbeitswelt möchte ich allen Freunden die mich bisher begleitet und unterstützt haben, darunter die Leute aus der Gemeinde, sowie besonders den „Simplons“ und meinem Hauskreis, genau dafür danken. MJ möchte ich für jeglichen Schwachsinn und dafür danken, dass sie feiert, dass ich bin, wie ich bin.

Zuletzt möchte ich mich noch bei meinen Eltern bedanken, dass sie mich während meines Studiums und meiner Promotionszeit immer unterstützt haben.

---

„Das Experiment, dem nicht eine Theorie, d.h. eine Idee vorausgeht, verhält sich zur Naturforschung wie das Rasseln einer Kinderklapper zur Musik.“  
(Justus Liebig ,1803-1873)

---

## Kurzzusammenfassung

---

Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Entwicklung effektiver Flammenschutzformulierungen für ungesättigte Polyesterharze und Polystyrolschäume. In dem ersten Teil der Arbeit lag der Fokus auf der Untersuchung und dem Vergleich zweier unterschiedlicher Flammschutzkonzepte für Polystyrolschäume, basierend auf expandiertem Polystyrol (EPS).

Im ersten Konzept wurden Kombinationen unterschiedlicher Disulfide und phosphorhaltiger Flammenschutzmittel additiv in das EPS eingearbeitet und die Formulierungen mittels Kleinbrennertest und *cone* kalorimetrischen Untersuchungen auf ihr Brandverhalten hin untersucht. Es zeigte sich, dass durch die Kombination von Disulfiden und phosphorhaltigen Flammenschutzmitteln ein Zurückziehen der Probe aus dem Brandbereich (*Retreat*-Effekt) stattfindet. Thermogravimetrische Untersuchungen zeigten, dass die Zersetzung der eingesetzten Flammenschutzmittel in einem ähnlichen Temperaturbereich Voraussetzung für dieses Verhalten ist. *Cone* kalorimetrische Untersuchungen zeigten, dass die Zugabe der Flammenschutzmittel einen großen Einfluss auf die Entzündungszeit (*tti*) der Probe hat und diese im Fall der synergistisch wirkenden Formulierungen, im Vergleich zu ungeschütztem EPS, deutlich erhöht.

Das zweite Konzept sah das Einbringen der Flammsechutzeigenschaften durch ein *Coating* der einzelnen Schaumbeads vor. Dazu wurden unterschiedliche wasserbasierte Harze, in Kombination mit anorganischen Flammenschutzmitteln, auf die EPS-*Beads* aufgetragen und gehärtet. Die Ergebnisse der Brandprüfungen zeigen, dass durch das Coating ein geändertes Brandverhalten der erzeugten Hybridschäume gegenüber reinem EPS erzielt wurde. Neben einer Reduzierung der maximalen Wärmefreisetzung (PHRR) sowie der Rauchgasdichte (TSP), zeigten die Proben ein eher schwelendes Brandverhalten. Besonders durch die Kombination phenolbasierter Harze und anorganischer Flammenschutzmittel wurden niedrige Werte für die gesamt freigesetzte Wärmemenge (THR) und die Rauchgasdichte (TSP) erhalten. Es konnte weiterhin gezeigt werden, dass das Harz ein dreidimensionales Netzwerk ausbildet, bei dem das EPS als Füllstoff fungiert. Dieses Netzwerk sorgt, neben der verbesserten Flammsechutzperformance, für Formstabilität des Schaums, selbst bei Temperaturen, die oberhalb der Glasübergangstemperatur des EPS liegen.

Der zweite Teil der Arbeit behandelt synergistische ungesättigte Polyesterharzformulierungen (UP-Harz) basierend auf Aluminiumtrihydroxid (ATH) und Ammoniumpolyphosphat (APP). Durch Zugabe synergistischer Flammsechutzmittel sollte eine Reduzierung des ATH- bzw. APP-Anteils, bei gleichbleibender Flammsechutzperformance, erzielt werden. Fokus lag dabei auf der Untersuchung von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen der eingesetzten synergistischen Flammsechutzmittel.

Die Ergebnisse zeigen, dass für einen Synergismus zwischen ATH und eines phosphorhaltigen Flammsechutzmittels in UP-Harzen die chemische Umgebung des Phosphors entscheidend ist. Durch die Zugabe einer Phosphorspezies mit wasserstoff- bzw. kohlenstoffreicher Umgebung des Phosphors konnte eine V-O

---

Klassifizierung im Kleinbrennertest, bei gleichzeitiger Reduzierung des ATH Anteils um ein Drittel, erreicht werden. Weiterhin wurde eine Erniedrigung der maximalen Wärmefreisetzungsrate (PHRR) erzielt werden verglichen mit reinem UP-Harz erzielt. Grund dafür ist die Ausbildung einer stabilen Schutzschicht während des Brandes. Auch eine Kombination aus APP und Phosphinatsalzen sorgt für die Ausbildung einer stabilen Schutzschicht.

Weiterhin wurde für die Formulierungen, die ATH enthielten, der Einfluss der spezifischen Oberfläche des anorganischen Flammschutzmittels auf das Brandverhalten untersucht. Dabei zeigte sich, dass durch die Erhöhung der Oberfläche des ATHs die Flammschutzperformance der synergistischen Formulierungen im Kleinbrennertest verschlechtert. Es konnte zu hier zum ersten Mal gezeigt werden, dass sich durch die Variation der Oberfläche des anorganischen Füllstoffs im Brandfall unterschiedlich stabile Phasen ausgebildet werden. Während bei Benutzung des ATHs mit geringer Oberfläche eine stabile und feste Schutzschicht ausgebildet wird, die unterliegendes Substrat schützt, ist die Schutzschicht der Proben mit ATH mit einer höheren Oberfläche fragil und brüchig.



---

## Abstract

---

This work deals with the development of efficient flame retardancy concepts for unsaturated polyester resins and polystyrene foams. The first part of this work focuses on the investigation and the comparison of two different concepts for the flame retardancy of expanded polystyrene (EPS) foams.

For the first concept the synergism of disulfides a phosphorus containing flame retardants, which were introduced into the EPS was investigated. For the Evaluation of the Flame retardancy of the formulations small burner tests as well as cone calorimetry was conducted. The results show that the combination of the disulfides and the phosphorus containing flame retardants lead to a retreat of the substrate from the burning areas (retreat effect) in small burner tests. Thermogravimetric investigations show that the decomposition temperature of the disulfide and the phosphorus containing flame retardant should be in the same range, to show this effect. cone calorimeter tests show that the time to ignition is delayed, due to the introduction of the flame retardants. The second concept deals with the coating of the EPS-beads with a waterborne thermoset resin. Therefore, different resin formulations in combination with inorganic flame retardants were applied onto the beads. The obtained hybrid foams show an altered burning behavior compared to neat EPS. The burning behavior changed from a fast burning of the sample to a more smoldering burning process. Therefore, the peak of heat release rate PHRR and the total smoke production of these samples was decreased compared to neat EPS. Best results are achieved when using a phenolic resin in combination with inorganic flame retardants. Furthermore, it is shown that the resin builds a 3D network in which the EPS is embedded. This network leads to a higher stability of the foam. Even when the temperature rises above the glass transition temperature of the EPS the network stays dimensional stable.

The second part of this work deals with synergistic flame retardant formulations of unsaturated polyester resins based on aluminum hydroxide (ATH) and ammonium polyphosphate (APP). Through the introduction of synergistic flame retardants the amount of APP or ATH was decreased while reaching the same classifications in UI-94 small burner test. Focus was the investigation of structure property relationships of the used synergists. The results show that the chemical environment of the phosphorus species is important for the synergism. A phosphorus containing flame retardant with a carbon or hydrogen rich environment of the phosphorus species a reduction of the ATH amount of about 1/3 could be achieved, while reaching a V-0 classification in small burner test. Furthermore, the introduction of the phosphorus flame retardant leads to a reduction of the peak of heat release rate. The synergistic formulation forms a tough and dense residue while burning which protects underlying substrate. Formulations containing APP and phosphinate salts also form a tough and dense residue while burning.

In addition to the investigations of the structure property investigations of the synergists the influence of the specific surface area of the ATH was investigated. For the first time it is shown, that the variation of the specific

---

surface area leads to the formation of residues with different stabilities during burning process. An increase of the surface area leads to a worse flame retardancy performance. While using the ATH with a low surface area leads to a tough and dense residue, the introduction of the ATH with the high surface area leads to fragile and brittle residues.

---

## Wissenschaftliche Beiträge und Publikationen

---

### Publikationen:

J. Reuter, T. Standau, V. Altstädt, M. Döring: **“Flame Retardant Hybrid Materials Based on EPS *Beads*”**, Journal of Fire Sciences, doi: <https://doi.org/10.1177/0734904119899851>

J. Reuter, L. Greiner, P. Kukla, M. Döring: **“Efficient Flame Retardant Interplay of Unsaturated Polyester Resin Formulations Based on Ammonium Polyphosphate”** J. Polym. Deg. Stab., special issue FRPM 2019 Turku, 2020 doi: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109134>

J. Reuter, L. Greiner, F. Schönberger, M. Döring, *et al.*: **“Synergistic Flame Retardant Interplay of Phosphorus Containing Flame Retardants with Aluminum Trihydrate Depending on the Specific Surface Area in Unsaturated Polyester Resin”** J. Appl. Polym. Sci., 47270 doi: <https://doi.org/10.1002/app.47270>

J. Reuter, M. Döring, *et al.*: **“Flame Retardant Polystyrene Foam Based on Phosphorus Compounds and Disulfides”**, Eingereicht bei J. polym. degrad. and stab.

### Poster:

J. Reuter, M. Döring: **“Synergistic Flame Retardant Interplay of Phosphorus Containing Flame Retardants with Aluminum Trihydrate in Unsaturated Polyester Resin”** 17th European Meeting on Fire Retardancy and Protection of Materials (FRPM) in Turku, Poster 2019

---

## Inhaltsverzeichnis

---

### Abkürzungsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theorie	3
2.1	Sandwichbauteile	3
2.2	Expandierter Polystyrolschaum (EPS)	4
2.2.1	Herstellung von EPS	5
2.3	Ungesättigte Polyesterharze	9
2.4	Flammschutz von Polymeren	10
2.4.1	Flammschutz von EPS-Schäumen	15
2.4.2	Flammschutz ungesättigter Polyesterharze	17
2.5	Analysemethoden	19
2.5.1	Einzelflammentest nach EN/ISO 11925—2	19
2.5.2	Kleimbrennertest nach UL 94 V	20
2.5.3	<i>Cone</i> Kalorimetrie nach DIN EN 5660-1	21
2.5.4	Dynamisch-mechanisch thermische Analyse (DMTA)	22
2.5.5	Thermogravimetrie (TGA)	23
2.5.6	Rheologie	24
2.5.7	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	25
3	Zielsetzung	27
4	Ergebnisse und Diskussion	29
4.1	EPS-Schäume	29
4.1.1	Effizient flammgeschützte EPS-Schäume durch Phosphor/Schwefel-Synergie	30
4.1.2	Hybridschäume basierend auf EPS	40
4.1.3	Zusammenfassung der Untersuchungen flammgeschützter Polystyrolschäume	50
4.2	Ungesättigte Polyesterharzformulierungen	52
4.2.1	Flammschutzformulierungen basierend auf ATH	53
4.2.2	Glasfaserverstärkte Lamine	64
4.2.3	Flammschutzformulierungen basierend auf APP	68
4.2.4	Zusammenfassung zu den Untersuchungen an den UP-Harzen	78
5	Zusammenfassung und Ausblick	80
6	Experimenteller Teil	83
6.1	Verwendete Substanzen	83
6.2	Herstellung von Formkörpern aus flammgeschütztem EPS	83
6.3	Herstellung von Hybridschaumformkörpern	84
6.4	UP-Harzformulierungen	85
6.4.1	Handlaminieren	85
6.5	Analysemethoden	86
6.5.1	Dynamisch-Mechanisch-Thermische-Analyse (DMTA)	86
6.5.2	Thermogravimetrische Analyse	86

---

6.5.3	Rheologische Untersuchungen	86
6.5.4	Rasterelektronenmikroskopie	87
6.5.5	Kleinbrennertest Schaumkörper (Einzelflammentest (EN-ISO 11902—2))	87
6.5.6	Kleinbrennertest Harzproben (UL-94 V-Test)	87
6.5.7	<i>Cone</i> -Kalorimetrie (EN-ISO 5660-1)	87
6.6	Herstellung von poly-(1,3,4-Thiadiazol-2,5-dithiol)	88
7	Literaturverzeichnis	89

---

## Abkürzungsverzeichnis

---

AHP	Aluminiumhypophosphit
APP	Ammoniumpolyphosphat
ATH	Aluminiumtrihydroxid
BrPBPS	bromiertes Polystyrol-Butadien-Blockcopolymer
DEPAI	Aluminiumdiethylphosphinat
DEPZn	Zinkdiethylphosphinat
DMTA	Dynamisch-mechanisch-thermische Analyse
DTBT	2,2'-Dithiobis(benzothiazol)
DTM	4,4'-Dithiomorpholin
DXA	Ammonium-6H-dibenzo[c,e][1,2]oxaphosphinin-6-olat-6-oxid
E'	Speichermodul
E''	Verlustmodul
EPS	expandierter Polystyrolschaum
HBCD	1,2,5,6,9,10-Hexabromcyclododecan
HRR	Wärmefreisetzungsrate in kW/m <sup>2</sup>
LPF	ligninhaltiges Phenolformaldehydharz
MDH	Magnesiumdihydroxid
MF	Melaminformaldehyd Harz
MTS	Melaminthiosulfat
MUF	Melaminharnstoffformaldehydharz
PBT	persistent, bioakkumulativer und toxischer Stoff
PF	Phenolformaldehydharz
PHRR	Maximum der Wärmefreisetzungsrate in kW/m <sup>2</sup>
RDP	Resorcinolbis(diphenylphosphat)
REM	Rasterelektronenmikroskop
t <sub>1</sub>	erste Nachbrennzeit in s
t <sub>150mm</sub>	Zeit bis zum Erreichen der 150 mm Markierung in s
t <sub>2</sub>	zweite Nachbrennzeit in s
T <sub>5%</sub>	Temperatur bei einem Masseverlust von 5 % in °C
tan(δ)	Dämpfungsfaktor
t <sub>aus</sub>	Zeit bis zum Verlöschen der Flammen in s
T <sub>g</sub>	Glasübergangstemperatur in °C
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THR	gesamte freigesetzte Wärmemenge in MJ/m <sup>2</sup>
T <sub>max</sub>	Temperatur mit maximaler Zersetzungsrate
TPP	Triphenylphosphat
TSP	gesamte freigesetzte Rauchmenge in m <sup>2</sup>
tti	Zeit bis zum Entzünden der Probe
UP Harz	ungesättigtes Polyesterharz
wt-%	Gewichtsprozent
XPS	extrudierter Polystyrolschaum
H	Viskosität in Pas

---

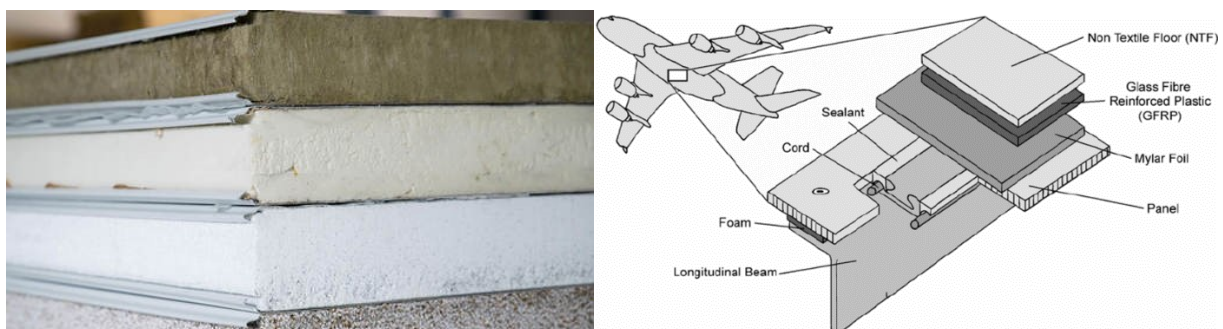
## 1 Einleitung

---

Sandwichbauteile bestehen aus dünnen Platten eines Hochleistungsmaterials, die durch einen Kern mit niedriger Dichte verbunden sind. In der Mitte des 19. Jahrhunderts wurde das Konzept eines solchen Sandwichwerkstücks zum ersten Mal von Durleau und Fairbairn diskutiert.<sup>1</sup>

Erste großtechnische Anwendungen für Sandwichbauteile wurden während des ersten Weltkriegs entwickelt. Dabei handelte es sich um Sandwichbauteile aus Asbestschalen, die einen Kern bestehend aus einer Holzfaserplatte enthielten. Während des zweiten Weltkriegs wurden Sandwichbauteile mit Holzkern beim Bau von Flugzeugen eingesetzt.<sup>2</sup> Grund dafür waren Engpässe bei anderen Materialien. Im Verlauf der nachfolgenden Jahrzehnte wurde das Konzept weiterentwickelt. Durch die Weiterentwicklung der Kernmaterialien konnten große Fortschritte bei der Erniedrigung der Dichte bei gleichzeitig hoher Belastbarkeit erreicht werden. In den 1950er Jahren wurden Kernmaterialien mit Wabenstrukturen im Bereich der Luftfahrt eingeführt. Durch diese Strukturen lassen sich erhöhte Festigkeiten gegenüber Scherung erreichen. Seit Anfang der 1960er Jahre werden, durch Entwicklung von Polyvinylchlorid (PVC) und Polyurethan (PUR) sowie expandiertes Polystyrol (EPS), Kunststoffe sowie Kunststoffschäume auch als Kernmaterial für Sandwichwerkstoffe eingesetzt. Dabei bieten die Schäume den Vorteil, dass sie thermisch und akustisch isolierende Eigenschaften aufweisen. Außerdem werden neben Metallen auch faserverstärkte Kunststoffe als Deckplatten eingesetzt.

Heutzutage sind die Anwendungsgebiete für Sandwichbauteile vielfältig. Sie reichen von Verkleidungen im Automobilbereich, über Bau und Konstruktionsanwendungen beispielsweise als Wärmeverbundsystem oder in Rotoren von Windkraftanlagen bis hin zu Anwendungen in der Luftfahrt.<sup>2-4</sup> In Abbildung 1 sind Beispiele für die Anwendung von Sandwichbauteilen gezeigt.



**Abbildung 1: Links: Sandwichbauteile zur Gebäudeisolation bestehend aus einem Schaumkern und Aluminiumdeckschichten, rechts Sandwichaufbau einer modernen Flugzeugrumpfs.<sup>5,6</sup>**

Durch ihre chemische Zusammensetzung, insbesondere wegen ihres hohen Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalts sind viele Kunststoffe leicht entflammbar. Aus diesem Grund stellt der Flammenschutz

---

bei den meisten Kunststoffen eine notwendige Voraussetzung für viele Anwendungen dar.<sup>7,8</sup> Wie Beispiele von verheerenden Bränden in den vergangenen Jahren, wie dem Brand des Lacros Buildings in Melbourne im Jahr 2014 oder der Brand des Grenfell Towers in London 2017, zeigen, ist der Flammschutz von Sandwichverbindungen, die als Gebäudedämmung eingesetzt werden ein wichtiges Thema.<sup>9–11</sup> Dies gilt auch für Sandwichbauteile die aus UP-Harzcompositen als Deckmaterial sowie Polystyrolschaum als Kernmaterial bestehen.<sup>10</sup>

Da die Wirkung von Flammschutzmitteln vom jeweiligen Matrixmaterial (Thermoplast, Duromer), von der Oberfläche des Materials (bspw. Schaum, *bulk*) und von möglichen Verstärkungen abhängt, wird in dieser Arbeit das Brandverhalten von EPS-Schäumen und UP-Harzen getrennt voneinander betrachtet, um effiziente Flammschutzkonzepte für das jeweilige Material zu entwickeln.



---

## 2 Theorie

---

### 2.1 Sandwichbauteile

Sandwichbauteile sind definiert als spezielle Form der Faserverbundwerkstoffe. Sie bestehen aus verschiedenen Werkstoffen, die verbunden werden, um die Eigenschaften der einzelnen Werkstoffe zu kombinieren. Dabei bestehen Sandwichstrukturen aus drei Hauptbestandteilen, dem Kernmaterial, der Verkleidung sowie einem Klebstoff der Kern und Verkleidungsmaterial verbindet. Der grundlegende Aufbau ist in Abbildung 2 dargestellt.

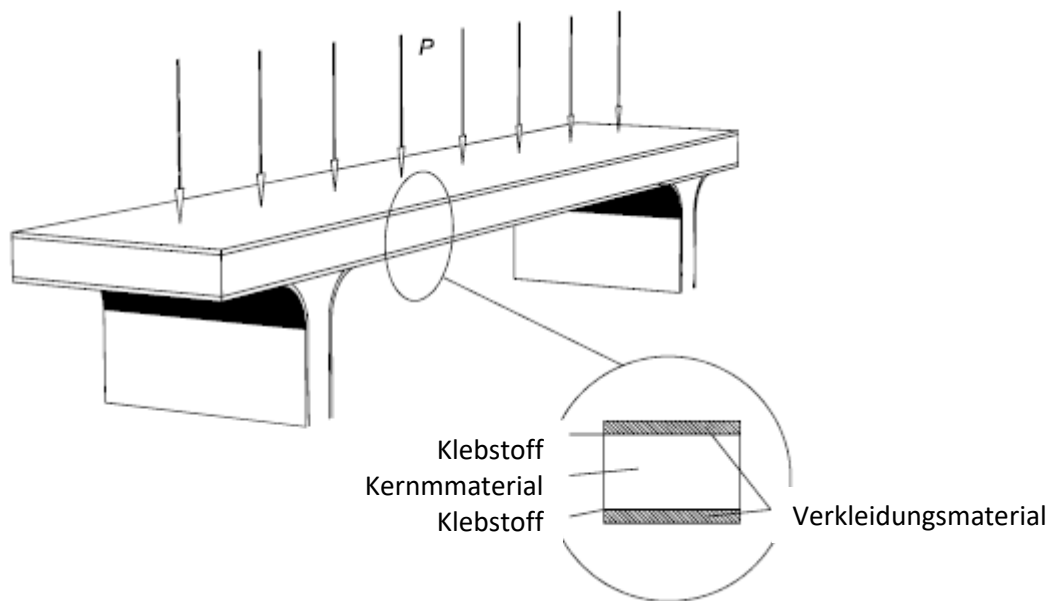


Abbildung 2: Aufbau einer Sandwichstruktur.<sup>2</sup>

Durch die Kombination aus einem dünnen steifen und festen Material und einem dicken leichten und elastischen Kern lassen hohe Steifigkeit bzw. Festigkeit zu Gewichtsverhältnisse erzielen.<sup>2</sup> Weiterhin können durch die Wahl des Kerns akustische sowie thermische Isolationseigenschaften in das Bauteil integriert werden.

Als Verkleidungsmaterial können quasi alle Strukturwerkstoffe verwendet werden, die als dünne Platten zur Verfügung stehen.<sup>12</sup> Diese können beispielsweise Metalle wie Aluminium oder Hölzer aber auch faserverstärkte Kunststoffe, wie glasfaserverstärkte (GFK) ungesättigte Polyesterharze sein.<sup>2</sup> Die Entwicklung von faserverstärkten Kunststoffen hatte dabei den größten Einfluss auf die Entwicklung neuer Sandwichwerkstoffe.<sup>2</sup> Grund hierfür ist, dass viele Kompositmaterialien ähnlich hohe Festigkeiten wie Metalle, bei gleichzeitig geringerer Steifigkeit, aufweisen.<sup>2</sup> Wichtig für die Auswahl des als Verkleidung verwendeten Materials sind Parameter wie Beständigkeit gegenüber Umwelteinflüssen, hohe Zugfestigkeit und Steifigkeit, sowie eine hohe Schlagzähigkeit.

Der Kern eines Sandwichbauteils sollte eine niedrige Dichte bei gleichzeitig hoher Scherfestigkeit aufweisen.<sup>2</sup> Diese können beispielweise Aluminium, Glas oder Papier, sie in einer Honigwabenstruktur

---

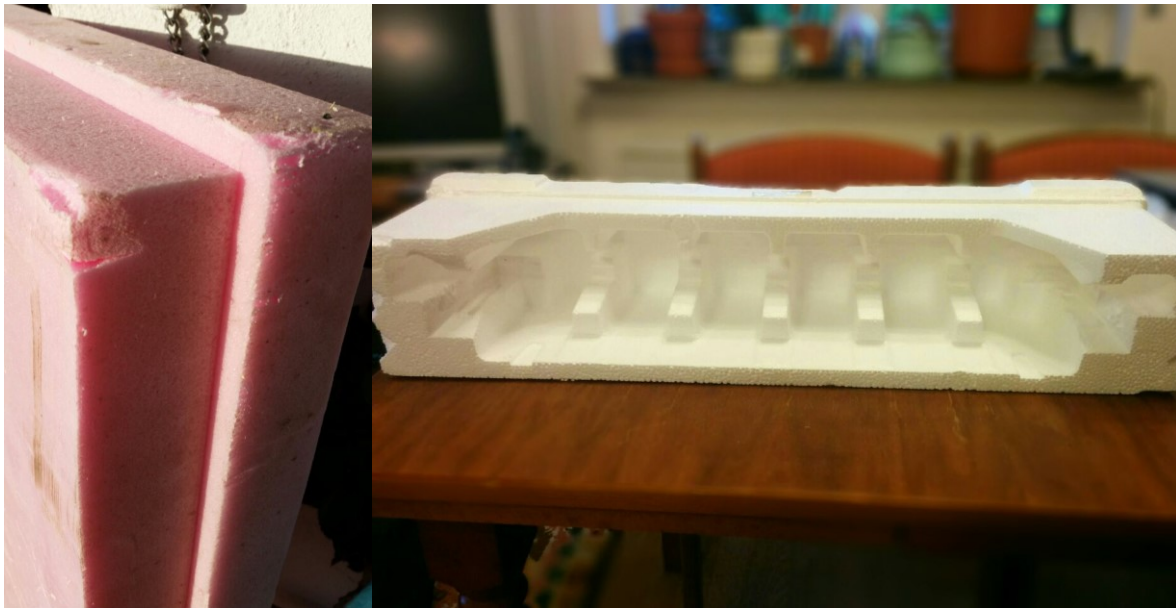
angeordnet sind, sein. Auch zelluläre Schäume wie Polystyrolschäume oder Polyurethanschäume können als Kernmaterial Anwendung finden. Sie haben gegenüber der Wabenform den Vorteil, dass sie kostengünstiger sind. Weiterhin sind die Herstellung und Handhabung zellulärer Schäume einfacher. Beispielweise lässt sich ein zellulärer Schaum durch die größere Oberfläche leichter mit dem Verkleidungsmaterial verkleben.<sup>2</sup> Außerdem bieten die zellulären Schäume gute thermische und akustische Isolationseigenschaften.<sup>2,13</sup>

Als Klebstoffe können bspw. Epoxidharze, Acrylatharze oder Polyurethane eingesetzt werden. Bei der Auswahl des Klebstoffs ist zu beachten, dass zwei unterschiedliche Materialien (Kern und Verschalung) miteinander verbunden werden müssen. Je nach Materialien müssen bei der Auswahl Parameter wie zum Beispiel auftretender Volumenschrumpf, enthaltene Lösungsmittel oder die Oberflächenadhäsion beachtet werden.

## **2.2 Expandierter Polystyrolschaum (EPS)**

Bei Polystyrolschäumen handelt es sich um geschlossene Schaumzellen aus Polystyrol, in denen ein Gas dispergiert ist. Direkt nach der Herstellung des Schaumes handelt es sich dabei um Reste des Treibmittels, das durch Diffusion bei längerer Lagerung durch Umgebungsluft ersetzt wird. Aufgrund des strukturellen Aufbaus der hydrophoben Schäume zeichnen sie sich durch eine geringe Wärmeleitfähigkeit und Wasseraufnahme aus, weshalb sie sich gut als Isolationsmaterial eignen.<sup>14,15</sup> Weiterhin sind sie druck- und stoßfest und sind weder wassergefährdend noch lebensmittelrechtlich bedenklich.<sup>16 17</sup>

Polystyrolschäume werden hauptsächlich als Isoliermaterial, zum Beispiel im Bausektor, aber auch als Verpackungsmaterial für stoßempfindliche bzw. zerbrechliche Gegenstände verwendet. Abbildung 3 zeigt Beispiele für die Verwendung von Polystyrolschäumen.



**Abbildung 3: Verwendung von Polystyrolschäumen: links: XPS zur Perimeterdämmung. rechts: Verpackungsmaterial zur Stoßdämpfung aus EPS.**

Für die Wärmedämmung werden in der Regel Schäume eingesetzt, die eine Dichte von  $15\text{--}30\text{ kg/m}^3$  aufweisen, wodurch ein Kompromiss aus möglichst geringer Wärmeleitfähigkeit und einem möglichst geringen Gewicht erzielt wird.<sup>18</sup> Aufgrund seiner organischen Natur ist Polystyrolschaum leicht entzündlich, weshalb es gerade im Bausektor nötig ist, den Schaum mit Flammschutzmitteln flammhemmend auszurüsten.<sup>19</sup>

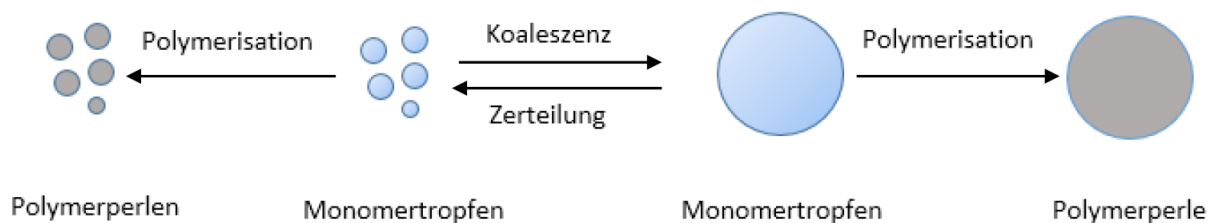
### 2.2.1 Herstellung von EPS

Der Großteil des heute hergestellten Polystyrolschaums wird als EPS produziert. Der weitaus größte Teil des produzierten EPS wird mittels Suspensionspolymerisation von Styrol hergestellt. Dabei findet sowohl die Polymerisation des Styrols als auch die Imprägnierung mit dem Treibmittel in einem Schritt statt. Weiterhin findet in diesem Prozess auch die Einarbeitung von Additiven statt.<sup>20</sup>

Für die Suspensionspolymerisation wird Styrol in eine wässrige Phase eingebracht und in dieser mit einer Rührapparatur dispergiert, wobei kugelförmige Monomertropfen entstehen. Die radikalische Polymerisation wird durch den Zerfall eines Initiators gestartet, der entweder schon im Styrol gelöst vorliegt oder nachträglich zugegeben wird.<sup>21</sup> Dieser Zerfall wird durch Aufheizen der Suspension herbeigeführt. Dabei wird die Temperatur mit unterschiedlichen Heizraten zunächst von  $20\text{ °C}$  auf  $90\text{ °C}$  und anschließend von  $90\text{ °C}$  auf  $130\text{ °C}$  erhöht und anschließend für einige Stunden gehalten.<sup>13</sup> Sind niedrige Restmonomerwerte nötig, kann ein sogenannter *finishing* Initiator zugegeben werden, der bei höheren Temperaturen zerfällt.<sup>13</sup> Über die Rührgeschwindigkeit, das Temperaturprofil und die Initiatormenge und Zusammensetzung lassen sich sowohl Umsatz als auch Reaktionsgeschwindigkeit steuern.

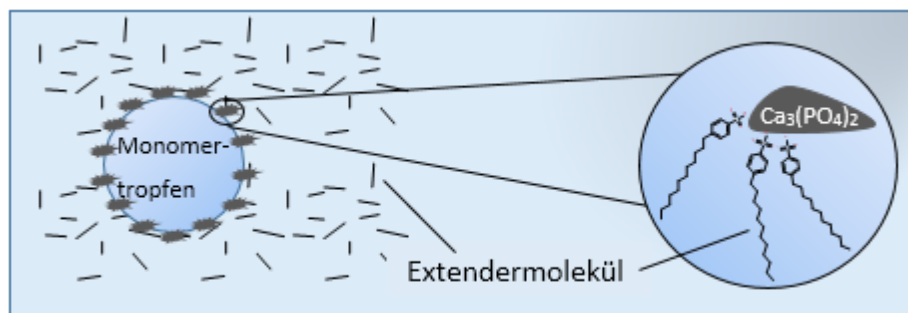
Bei der Herstellung des EPS über Suspensionspolymerisation werden Granulatperlen einer bestimmten Größenverteilung erzeugt. Diese lässt sich über die Rührergeschwindigkeit und damit über die Größe der dispergierten Tropfen in einem gewissen Maß einstellen.

Eine große Rolle spielt bei der Suspensionspolymerisation die Zugabe von Suspensions-Stabilisatoren. Zu Beginn der Reaktion liegt ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Zerteilung der Tropfen durch das Rühren und Koaleszenz derselben vor. Abbildung 4 zeigt schematisch das vorliegende Gleichgewicht.



**Abbildung 4:** Bei der Suspensionspolymerisation vorliegendes Gleichgewicht zwischen Koaleszenz & Zerteilung. [9]

Mit zunehmendem Umsatz erhöht sich die Viskosität der Teilchen, wodurch vermehrt Koaleszenz stattfindet. Ohne Zugabe geeigneter Stabilisatoren kann dabei eine Teilchengröße erreicht werden, die die Suspension zusammenbrechen lässt.<sup>13</sup> Um dies zu verhindern, werden sogenannte Pickeringssysteme bzw. Molekülkolloid-Stabilisatoren verwendet.<sup>22,23</sup> Letztere sind schwach hydrophile Polymere, die sich an die Tropfen anlagern und ein Koagulieren verhindern. Pickeringssysteme bestehen aus zwei Teilen, einem wasserunlöslichen Salz, wie beispielsweise Calciumphosphat und einem organischen Extender, wie beispielsweise Dodecylbenzylsulfonat, der amphiphil ist. Das Salz lagert sich bei diesem System an die Polymertropfen an und der hydrophile Teil der Extendermoleküle an das Salz, wodurch die hydrophoben Ketten sternförmig von den Partikeln abstehen. In Abbildung 5 ist die Stabilisierung eines Styroltropfens mittels Pickering System schematisch dargestellt.



**Abbildung 5:** Wirkprinzip eines Pickering Systems.<sup>13</sup>

Der Zeitpunkt der Treibmittelzugabe ist entscheidend. Das organische Treibmittel wird bei der Polymerisation zugegeben und lagert sich in den Styroltropfen an. Dabei wirkt es als Weichmacher und setzt die Viskosität der Tropfen herab, wodurch die Anfälligkeit gegenüber Zerteilung erhöht wird,

---

weshalb eine möglichst späte Zugabe bevorzugt wird. Gleichzeitig wird eine homogene Verteilung des Pentans in den Tropfen gewünscht, was eine frühe Zugabe des Treibmittels bedingt.

Neben Treibmittel Initiator und Stabilisator, können bei der Polymerisation weitere Additive, wie Flammenschutzmittel zugegeben werden. Dabei ist es wichtig, dass diese das System nicht entscheidend beeinflussen. Sie dürfen also weder als Radikalfänger fungieren, noch die Grenzflächenspannung zwischen wässriger und organischer Phase beeinflussen.<sup>13</sup>

Die fertigen Polystyrolperlen enthalten etwa 5-6 % Treibmittel und werden im Anschluss an die Polymerisation gesiebt und getrocknet und mit weiteren Additiven, wie zum Beispiel Antistatika, beschichtet.<sup>13</sup> Die hohe Schüttdichte dieser sogenannten EPS-*Beads* gegenüber fertig geschäumten Formteilen sorgt für einen Vorteil, der bei der Lagerung und dem Transport zum Tragen kommt.

Sollen dem EPS Additive zugefügt werden, die für die Suspensionspolymerisation nicht kompatibel sind, ist es möglich, EPS-Granulat mit einem Extruder weiter zu verarbeiten. Polystyrol kann beispielsweise mit den gewünschten Additiven, unter direkter Begasung des Treibmittels, extrudiert werden. Dabei wird an der Extruderdüse ein Strang direkt in ein Wasserbad ausgetragen und mithilfe einer Pelletiermaschine abgeschlagen. Je nach Form der Düse lassen sich verschiedene Granulatgeometrien, aber keine Perlen realisieren.<sup>13</sup> Sollen durch Extrusion dennoch EPS-Perlen erzeugt werden, kann dies in einem zweistufigen Verfahren geschehen. Dabei wird zunächst das Polystyrol mit den Additiven extrudiert und granuliert. Anschließend kann dieses Granulat dem sogenannten „Umperlen“ unterzogen werden, wodurch Perlen mit einer definierten Größe entstehen. Dabei wird das Granulat in einem beheizten Druckkessel in einer wässrigen Suspension gerührt und mit dem Treibmittel imprägniert. Nachteil dieses Verfahrens ist, dass es sich um einen aufwendigen zweistufigen Prozess handelt.

### **2.2.2. Vorschäumen und Formgebung von EPS**

Das Herstellen eines Polystyrolformteils aus EPS bedingt mehrere Arbeitsschritte. Zunächst wird die Granulatperle vorgeschäumt. Bei diesem Arbeitsschritt expandieren die Perlen, bis sie etwa den dreifachen Durchmesser aufweisen.

Um das Granulat vorzuschäumen, wird eine lose Schüttung mit Wasserdampf auf über 100 °C erhitzt. Die Verwendung von Wasserdampf als Heizmedium begründet sich darin, dass dieser zum einen eine hohe Wärmekapazität aufweist und zum anderen schneller als Luft in das Polystyrol diffundiert.<sup>13</sup> Dadurch können die Druckunterschiede, die bei dem Prozess entstehen, schneller ausgeglichen werden. Wie bereits erwähnt, wirkt das Treibmittel als Weichmacher und senkt dadurch die Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) des Polystyrols deutlich ab. Dadurch ist das Polystyrol bei den verwendeten Temperaturen sehr weich. Durch das siedende Pentan steigt der Druck in den Perlen auf über ein Bar an, was zur Expansion der Perlen führt. Ein Teil des Pentans entweicht bei diesem Prozess, weshalb ein Unterdruck entsteht, der bei zu schnellem Aufheizen der Schüttung dafür sorgt, dass die

Perlen beim Kühlen kollabieren.<sup>13</sup> Dadurch, dass ein Großteil des Pentans nicht mehr im Polystyrol gelöst ist, sondern als Zellgas vorliegt, erhöht sich wiederum die  $T_g$  des Materials. Mit einem angepassten Temperaturprofil kann der Vorschäumvorgang so weit optimiert werden, dass beim Abkühlen keine Deformation stattfindet. Der Vorschäumungsgrad beeinflusst maßgeblich die Dichte der fertigen Formteile.

Im anschließenden Arbeitsschritt wird das vorgeschäumte Material für etwa 12 Stunden zwischengelagert. Diese Lagerung dient dazu, dass Luft in die *Beads* diffundieren kann und damit das durch das Vorschäumen entstandene Vakuum ausgleicht. Dies ist wichtig, da die *Beads* in der nachfolgenden Formgebung erneut expandieren. Ohne diese Lagerung müsste zunächst der Unterdruck ausgeglichen werden, bevor das Material expandiert werden kann. Dies würde zu einer geringeren Expansion der *Beads* führen.

Für den Formgebungsprozess werden die *Beads* in eine geschlossene Form gefüllt. Durch diese wird im Folgenden Wasserdampf geleitet, wodurch eine weitere Expansion der *Beads* stattfindet.

Da diese sich in einer geschlossenen Form befinden, werden sie dabei aneinandergedrückt, wodurch sich die Hohlräume zwischen den *Beads* füllen. Die Formgebungstemperatur liegt über der Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) des vorgeschäumten Materials, weswegen die *Beads* miteinander verschweißt werden. Bei gut verschweißten PS-Formteilen brechen die *Beads* unter mechanischer Belastung mittig und nicht an den Nähten. Abbildung 6, zeigt beispielhaft einen EPS Schaum, bei dem die *Beads* mittig gebrochen sind.



**Abbildung 6:** EPS Probekörper bei dem die *Beads* unter Belastung mittig gebrochen sind.

Das Abkühlen eines Formteils dauert länger als bei einzelnen Schaum*beads*. Das führt dazu, dass nach der Formgebung ein erhöhter Druck in den Formteilen existiert. Daraus kann ein unkontrolliertes Expandieren des Formteils entstehen. Um diesem entgegenzuwirken, wird beim Herstellungsprozess ein Vakuum angelegt, um ein Entweichen überschüssiger Zellgase zu erleichtern. Weiterhin sorgt durch das

---

Vakuum verdampfendes Wasser für eine schnellere Kühlung. Das fertige Formteil wird zuletzt zum Entfernen des restlichen Treibmittels zwischengelagert.

## 2.3 Ungesättigte Polyesterharze

Ungesättigten Polyesterharze (UP Harze) gehören zu den industriell signifikanten duromeren Werkstoffen. Sie werden beispielsweise als Gießharze für das Einbetten elektronischer Bauteile oder zur Herstellung von Modellen verwendet.<sup>24</sup> Als Lamine (zum Beispiel als GFK) werden UP Harze beispielsweise in Autokarosserien, als Verkleidungen in Zügen oder als Fassadenplatten im Bausektor eingesetzt.<sup>24–27</sup> Außerdem können UP Harzlaminate zur Herstellung von Möbeln und Werkzeugen dienen.<sup>24</sup> UP Harze bestehen aus einem ungesättigten Polyester. Dieser ist in einem Vinylgruppen enthaltenden Monomer, meistens Styrol, gelöst. Durch radikalische Polymerisation, bei der das Lösungsmittel gleichzeitig als Vernetzungsmittel dient, wird ein stark vernetztes Material erhalten.<sup>28</sup>

Die Eigenschaften eines Werkstoffs aus UP Harz sind einerseits abhängig von der chemischen Struktur des verwendeten Polyesters und vom Vernetzungsgrad. Andererseits sind die Eigenschaften von zugegebenen Additiven und Verstärkungen abhängig.

Unverstärkte UP Harze können je nach chemischem Aufbau mehr oder weniger spröde und steif sein. Durch eine Glasfaserverstärkung lässt sich eine Festigkeit von unlegiertem Stahl bei gleichzeitig niedrigerem E-Modul erreichen.<sup>24</sup> Weiterhin weisen UP-Harze gute elektrische Eigenschaften, eine niedrige Dichte, sowie gute chemische Beständigkeit gegenüber Lösungsmitteln auf.<sup>25,27</sup> Auch weisen sie eine gute Wärmeformbeständigkeit selbst unter Belastung auf.<sup>24</sup> Trotz dieser exzellenten Eigenschaften sind UP-Harze leicht entflammbar und produzieren giftige Rauchgase, was eine industrielle Nutzung limitiert.<sup>29,30</sup> Aus diesem Grund ist die Zugabe von Flammenschutzmitteln für den Gebrauch von UP Harzen anwendungsbedingt essenziell.

In Abbildung 7 wird beispielhaft die Kondensation von Maleinsäureanhydrid und Ethylenglykol, sowie anschließende Vernetzung mit Styrol gezeigt.



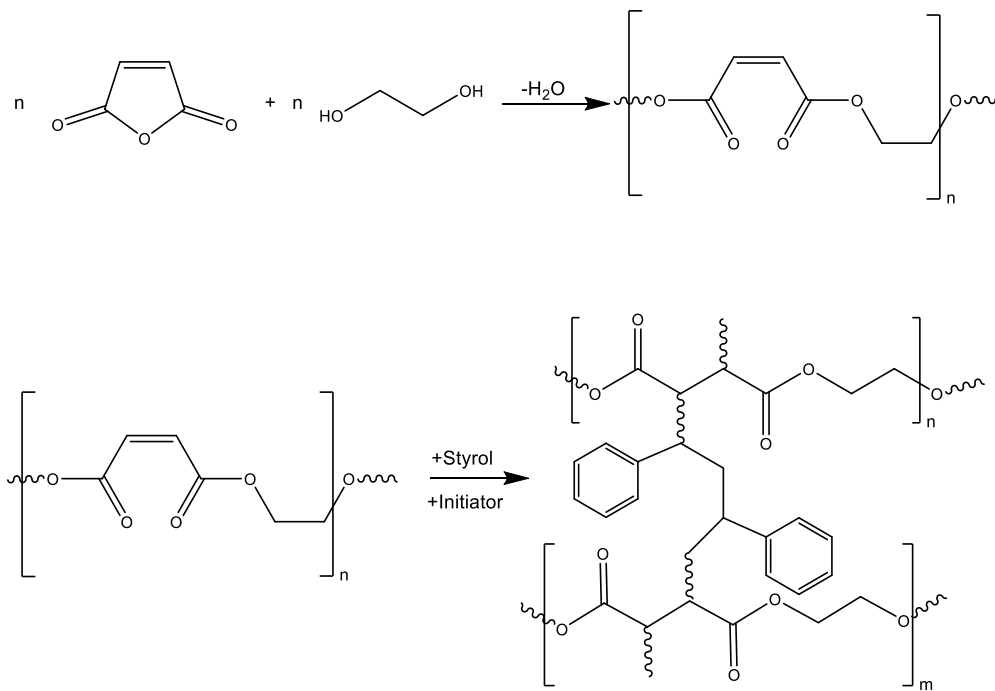


Abbildung 7: Reaktionsgleichungen zur Kondensation und Quervernetzung eines UP-Harzes.

## 2.4 Flammschutz von Polymeren

Für das Abflauen eines gleichmäßigen Brandprozesses eines Kunststoffes müssen bestimmte Bedingungen erfüllt sein:<sup>31</sup>

Bevor der eigentliche Brandprozess stattfindet, findet die Pyrolyse des Kunststoffes durch Hitzeeinwirkung einer Zündquelle (Flamme, heiße Oberfläche o.ä.) statt. Dabei werden die Polymerketten bzw. das Netzwerk entweder durch homolytische Bindungsbrüche in kurzkettige Fragmente oder durch Depolymerisation in die entsprechenden Monomere zersetzt.<sup>32</sup> Diese flüchtigen Fragmente werden im Folgenden in die Gasphase transportiert, wo sie durch Vermischung mit Luftsauerstoff ein brennbares Gemisch bilden. Der Sauerstoff sorgt im weiteren Verlauf für eine exotherme Oxidation der Fragmente, die die Flamme unterhält. Durch die dabei erzeugte Wärmeenergie wird die Pyrolyse des Kunststoffes wiederum vorangetrieben. Beim oxidativen Abbau entstehen hoch reaktive OH- und H-Radikale. Diese sorgen wiederum für die Generierung von weiteren Radikalen aus dem Polymer, wodurch die Reaktion katalytisch verläuft. Der genaue Ablauf der Kettenfortpflanzungsreaktionen sowie die erhaltenen Zersetzungsprodukte sind vom jeweiligen Polymer abhängig.<sup>33</sup> In Abbildung 8 werden die Reaktionen des oxidativen Polymerabbaus und folgende Reaktionen der erzeugten OH- und H-Radikale gezeigt.



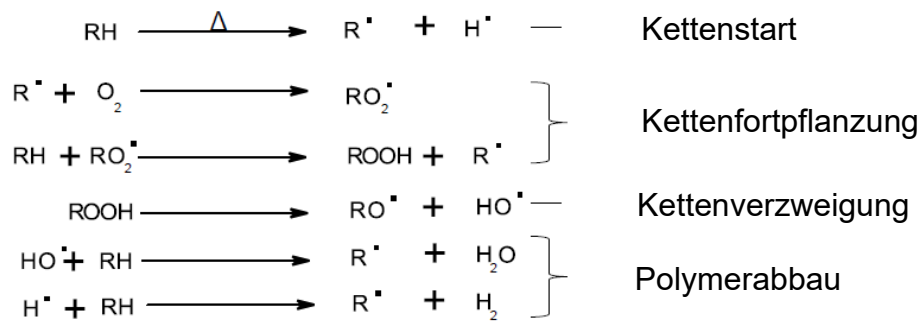


Abbildung 8: Bei der Pyrolyse von Kunststoffen stattfindende Radikalreaktionen.<sup>8</sup>

Die Aufgabe eines Flammenschutzmittels besteht darin, die Ausbreitung eines Brandes zu verzögern bzw. im Idealfall die Entstehung eines solchen zu verhindern. Eine Verzögerung des Brandes sorgt für eine Erhöhung der Fluchtzeit und rettet im Ernstfall Menschenleben.

Um den Brandprozess zu stören können dabei unterschiedliche Strategien, abhängig vom verwendeten Material und dessen Anwendung verwendet werden. Die eingesetzten Flammenschutzmittel können dabei in der Gasphase, in der kondensierten Phase oder in beiden Phasen Auswirkungen auf den Brandprozess haben.

In Abbildung 9 ist ein Brandprozess, sowie mögliche Wirkmechanismen schematisch dargestellt.

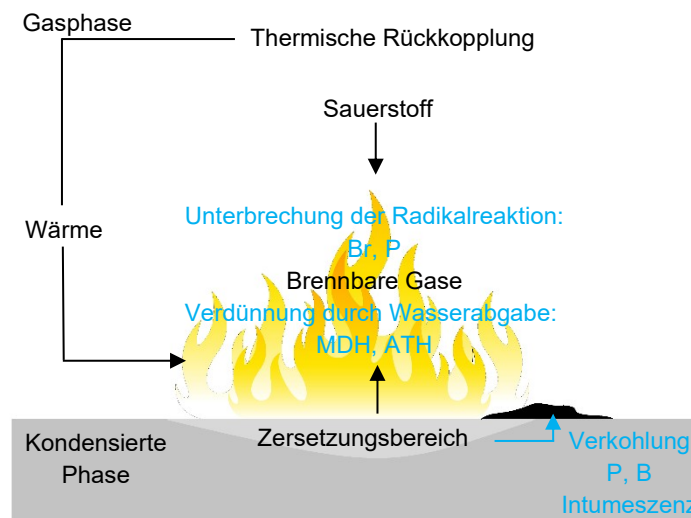


Abbildung 9: Ablauf eines Brandes und mögliche Wirkmechanismen von Flammenschutzmitteln.

In der Gasphase besteht die Möglichkeit, dass ein Flammenschutzmittel bei der Zersetzung Wasser oder andere inerte Gase wie Stickstoff freisetzt und dadurch die Gasphase verdünnt. Eine andere Möglichkeit in der Gasphase aktiv in den Brandprozess einzugreifen basiert auf Radikalabfangreaktionen während des Brandprozesses. Dabei werden die reaktiven OH- oder H-Radikale, die Katalysatoren des

Brandprozesses, durch Radikalfänger neutralisiert (*radical scavenging*), welches als Flammvergiftung bezeichnet wird.<sup>34</sup>

In der kondensierten Phase können anorganische Additive eingebracht werden, die zum einen die Polymermatrix und damit den für die Flamme zur Verfügung stehenden „Treibstoff“ verdünnen. Zum anderen können je nach eingesetztem Füllstoff endotherme Zersetzungsreaktionen stattfinden. Diese sorgen für ein Abkühlen des zu schützenden Materials und reduzieren somit die vom Brand erzeugte Wärmeenergie (*heat sink*).

Eine weitere Möglichkeit von Flammschutzmitteln, in der kondensierten Phase zu wirken, ist die Ausbildung einer Schutzschicht bzw. die Förderung einer solchen.

Im Folgenden werden Flammschutzmittel, die die unterschiedlichen Wirkmechanismen abdecken, diskutiert.

Halogenhaltige Flammschutzmittel wirken in der Regel in der Gasphase. Sie setzen während der Zersetzung Halogenradikale frei, die mit Kohlenwasserstoffen zu Halogenwasserstoffen weiter reagieren (Abbildung 10). Diese können mit den reaktiven OH- und H-Radikalen zu Wasser bzw. Wasserstoff und weniger reaktiven Halogenradikalen reagieren.

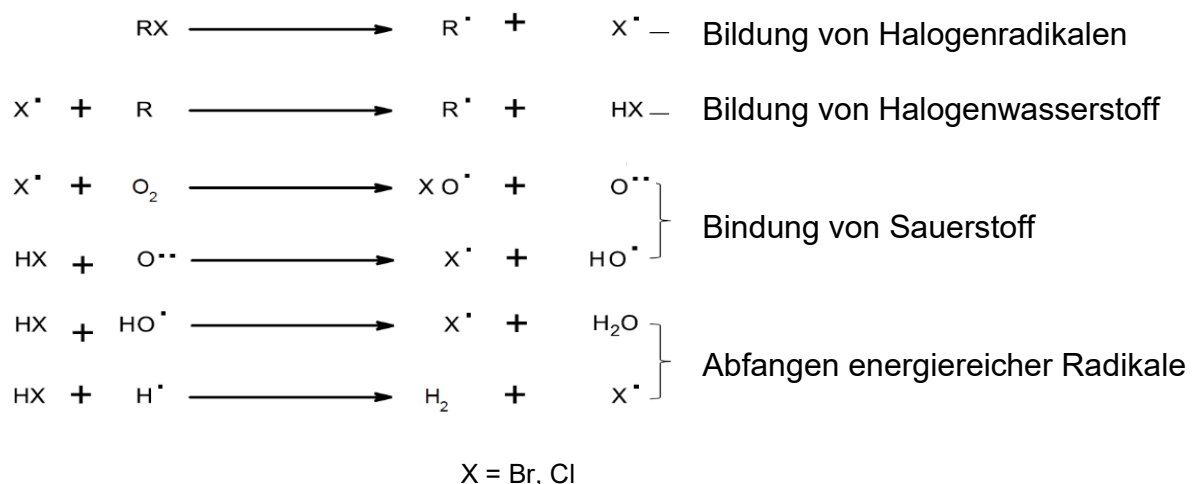
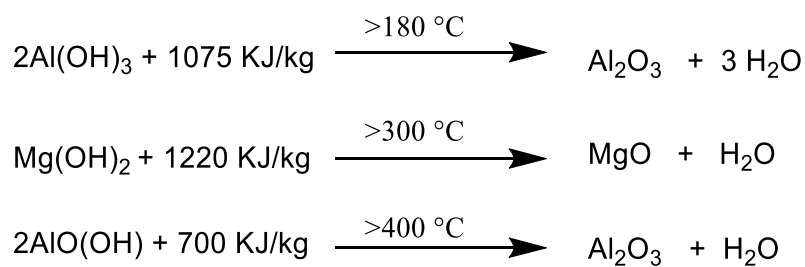


Abbildung 10: Radikalabfangreaktionen in der Gasphase bei Verwendung von halogenhaltigen Flammschutzmitteln.<sup>35</sup>

Durch die Zugabe von Antimonoxid kann die Effektivität von halogenhaltigen Flammschutzmitteln gesteigert werden. Dieser Synergismus ist auf die Bildung von Antimonhalogeniden zurückzuführen. Bei der Bildung dieser Halogenide wird gleichzeitig Wasser freigesetzt, sodass die Gasphase zusätzlich verdünnt wird.<sup>36</sup>

Aufgrund der hohen Rauchgasentwicklung und der Bildung toxischer Gase, wie beispielsweise Bromwasserstoff während eines Brandes werden Alternativen zu halogenhaltigen Flammschutzmitteln gesucht.<sup>37,35</sup>

Durch das Einbringen von anorganischen Füllstoffen wie Aluminiumtrihydroxid (ATH) oder Magnesiumdihydroxid (MDH) wird die Polymermatrix verdünnt. Diese Flammschutzmittel zersetzen sich zudem endotherm und kühlen so das zu schützende Material. Ferner wird durch die Zersetzung Wasser freigesetzt, das die brennbaren Gase verdünnt. <sup>35,7</sup> Abbildung 11 zeigt die Dehydratisierungsreaktion unterschiedlicher Metallhydroxide. Wie aus den dargestellten Reaktionsgleichungen zu entnehmen ist findet die Dehydratisierung des ATH bereits bei 180°C statt. Aus diesem Grund kann es bei Kunststoffen, die bei höheren Temperaturen verarbeitet werden wie bspw. *Engineering Plastics* nicht verwendet werden.

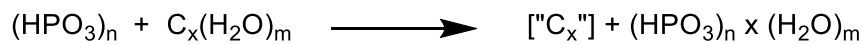
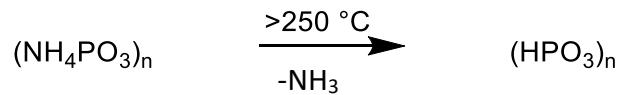


**Abbildung 11: Zersetzungsreaktionen unterschiedlicher anorganischer Flammschutzmittel.** <sup>38–40</sup>

Ein Einsatz von Metallhydroxiden hat den Vorteil, dass sie kostengünstig, nicht toxisch und umweltfreundlich sind. <sup>39</sup> Jedoch müssen zum Erreichen der gewünschten Flammschutzeigenschaften hohe Massenanteile von 40-60 % dieser Flammschutzmittel in das Matrixmaterial eingearbeitet werden. Diese hohen Füllstoffgehalte wirken sich negativ auf die physikalischen Eigenschaften des Materials aus. <sup>41,39,7</sup>

Phosphorhaltige Flammschutzmittel können sowohl in der kondensierten Phase als auch in der Gasphase in den Brandprozess eingreifen. In der kondensierten Phase wirken phosphorhaltige Flammschutzmittel durch die Ausbildung einer Carbonifizierungsschicht (*Char*). In der Gasphase reagieren sie jedoch als Radikalfänger, die die reaktiven H- und OH-Radikale abfangen. Je nach Flammschutzmittel kann dieses in beiden Phasen aktiv sein. Welcher Wirkmechanismus bevorzugt ist hängt vom Flammschutzmittel aber auch von der Polymermatrix und anderen Additiven und Synergisten ab. <sup>42,43</sup> Grundlegend wird davon ausgegangen, dass ein Wirken in der kondensierten Phase bevorzugt stattfindet, wenn die chemische Umgebung des Phosphors sauerstoffreich ist. Währenddessen wird ein Gasphasenmechanismus bevorzugt, wenn die chemische Umgebung des Phosphors eher kohlenstoff- bzw. wasserstoffreich ist. <sup>42</sup>

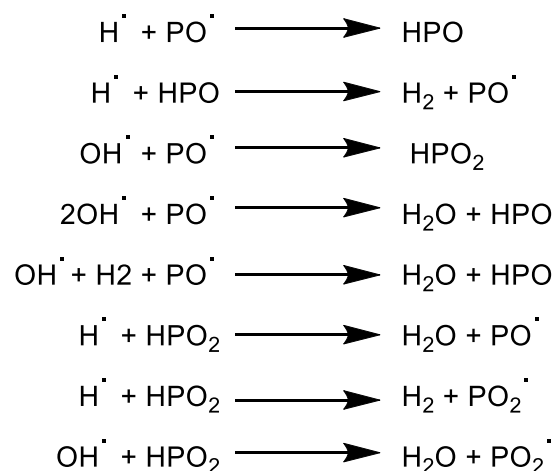
Daher reagieren beispielsweise Phosphate wie das Ammoniumpolyphosphat (APP) hauptsächlich in der kondensierten Phase. Die dabei stattfindenden Reaktionsschritte sind anhand von APP in Abbildung 12 gezeigt.



**Abbildung 12: Allgemeiner Wirkungsmechanismus der aus Phosphaten oder organischen Phosphorsäureestern gebildeten Polyphosphorsäure: Dehydratisierung und Carbonifizierung der Polymermatrix  $\text{C}_x(\text{H}_2\text{O})_m$  im Brandfall.**

Im ersten Schritt bildet sich unter Abspaltung von Ammoniak Polyphosphorsäure aus. Diese dehydratisiert im Folgenden die Polymermatrix, wodurch diese carbonifiziert und eine erhöhte Menge an *Char* entsteht.<sup>44</sup> Die entstandene Schutzschicht dient als physikalische Wärmebarriere sowie als Barriere für den Transport von Sauerstoff und flüchtiger Zersetzungsprodukte.<sup>7</sup> Sollte eine Polymermatrix nicht ausreichend OH-Gruppen zur Verfügung haben, können sogenannte *Charbildner* wie beispielsweise Pentaerythritol zugegeben werden. Ein Spezialfall der *Charbildung* stellt die sogenannte *Intumeszenz* dar. Intumeszenz beschreibt dabei die Ausbildung einer aufgeschäumten *Char*, die als verbesserte Schutzschicht für das darunterliegende brennbare Material, z.B. Kunststoff, dient. Neben der Säurequelle und dem *Charbildner* muss für ein solches System noch ein Treibmittel vorhanden sein.<sup>45</sup> Zunächst reagiert hier die Säurequelle wie bspw. Polyphosphorsäure mit dem *Charbildner*, der carbonifiziert wird. Anschließend wird durch das Treibmittel, wie bspw. Melamin, Gase (Stickstoff, Ammoniak) freigesetzt, welche für ein Aufschäumen des *Chars* sorgen.<sup>45</sup>

Im Falle einer Gasphasenaktivität des phosphorhaltigen Flammenschutzmittels werden PO-Radikale gebildet, die die Hauptrolle im Radikalmechanismus übernehmen.<sup>42</sup> In Abbildung 13 sind die in der Gasphase stattfindenden Reaktionen dargestellt.



**Abbildung 13: Radikalabfangreaktionen in der Gasphase anhand von PO-Radikalen.<sup>8,42</sup>**

Der gezeigte Mechanismus ist dem der halogenhaltigen Verbindungen ähnlich: Die energiereichen H- und OH-Radikale reagieren mit den PO- bzw. PO<sub>2</sub>-Radikalen unter Radikalkombination oder durch Reaktion mit HPO bzw. HPO<sub>2</sub>. Dadurch wird die Verbrennung behindert oder ganz unterbunden.<sup>35,42</sup>

Welcher Flammenschutzmechanismus für einen effektiven Flammenschutz geeignet ist, hängt immer von der Anwendung und dem verwendeten Matrixmaterial ab. Daher müssen für jedes Material und die jeweilige Anwendung die optimalen Formulierungen gefunden werden. Im Folgenden werden bekannte Flammenschutzsysteme für die in dieser Arbeit verwendeten Matrixmaterialien beschrieben.

#### 2.4.1 Flammenschutz von EPS-Schäumen

EPS-Schäume sind aufgrund von Eigenschaften wie der niedrigen Dichte, Wärmeleitfähigkeit der Beständigkeit gegenüber Wasser, prädestiniert für Isolationsanwendungen im Gebäudebereich. Jedoch zeigt sich in der hohen Entflammbarkeit des Materials ein großer Nachteil, weshalb Flammenschutz für EPS-Schäume ein relevantes Thema ist.<sup>19</sup> In den 1970er Jahren wurde der bromierte Heterozyklus 1,2,5,6,9,10-Hexabromocyclododecan (HBCD) (Abbildung 14) als effektives Flammenschutzmittel für Polystyrolschäume eingeführt.<sup>46</sup> Der Einsatz von 2-4 wt-% HBCD sorgt für selbstverlöschende PS Schäume.<sup>47</sup> Infolge des Erfolgs als Flammenschutzmittel wurden jährlich bis zu 20000 t an HBCD als Flammenschutzmittel eingesetzt. 2008 wurde HBCD von der Europäischen Chemikalienagentur (ECHA) als besonders besorgniserregender Stoff gelistet.<sup>48</sup> Grund dafür sind die persistenten, bioakkumulativen und toxischen (PBT) Eigenschaften des HBCD.<sup>49</sup> In den vergangenen Jahren wurden viele Untersuchungen, die negativen Eigenschaften von HBCD betreffend, durchgeführt und eine Substitution durch eine nicht toxische Alternative war unvermeidbar.<sup>50,37</sup> Die heutige technische Lösung, um guten Flammenschutz im PS Schaum zu gewährleisten und gleichzeitig keine PBT Stoffe einzusetzen, ist der Einsatz eines bromierten Polystyrol Butadien Blockcopolymers (BrPBPS) (Abbildung 14).<sup>51</sup>

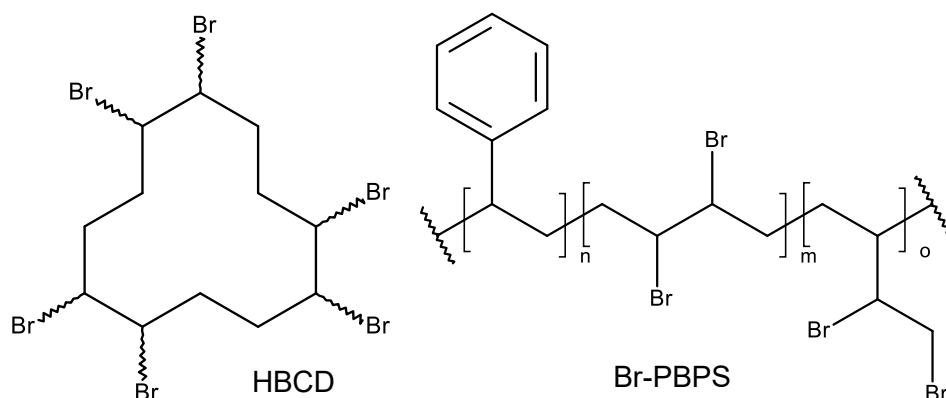


Abbildung 14: Strukturformeln von HBCD und Br-PBPS.

Eine weitere, halogenfreie Lösung für den Flammschutz von PS Schäumen stellt die synergistische Kombination zwischen Disulfiden und phosphorhaltigen Flammschutzmitteln dar.<sup>52</sup> Sowohl bei der Verwendung von halogenhaltigen Flammschutzmitteln als auch beim Einsatz der Disulfide wird der sogenannte *Retreat*-Effekt beobachtet. Bei diesem Effekt reagieren das entstehende Halogen- bzw. S<sub>2</sub>-Radikale zunächst mit der Polymerkette, indem sie ein Wasserstoff abstrahieren. Dabei entsteht ein tertiäres Radikal an der Polystyrolkette. Durch eine Betaspaltung wird die Kette anschließend gespalten und das Molekulargewicht des Materials drastisch erniedrigt, so dass die Viskosität des geschmolzenen Polystyrols drastisch erniedrigt wird.<sup>52</sup> Dadurch kommt es zu einem Zurückziehen des Materials aus dem Bereich der Flamme. Die ablaufenden Reaktionen sind anhand eines halogenhaltigen Flammschutzmittels in Abbildung 15 schematisch dargestellt.

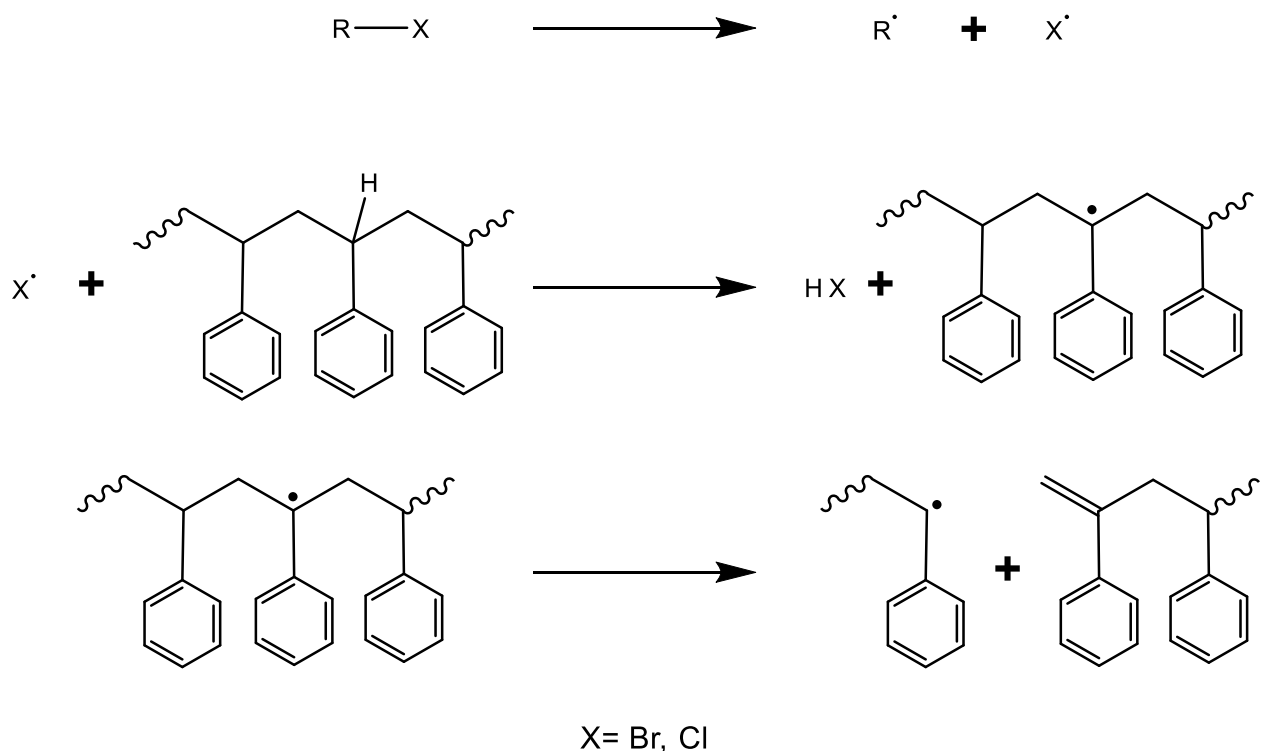


Abbildung 15: Wirkprinzip halogenhaltiger Flammschutzmittel in EPS.

Das brennende Abtropfen von EPS Schäumen während eines Brandes führt besonders bei Gebäudeisolierungen zu Problemen, da durch Kamineffekte sich das Feuer weiter ausbreiten kann. Dieses Abtropfen wird weder von den halogenhaltigen noch von den schwefelhaltigen Flammschutzmitteln verhindert. Eine Möglichkeit, dieses Problem zu beheben ist es, die vorgeschäumten *Beads* vor der Formgebung mit einem intumeszenten Flammschutzmittel zu beschichten.<sup>53</sup> Des Weiteren besteht die Möglichkeit die EPS-*Beads* in einem duromeren Harz einzubetten, was das Abtropfen verhindern soll.<sup>54</sup> Dieses Harz kann dann beispielsweise mit anorganischen Flammschutzmitteln ausgestattet werden.<sup>54-56</sup> Außerdem besteht die Möglichkeit, das

---

Harz selbst intumeszieren zu lassen, wie beispielsweise durch die Mischung eines Melaminformaldehyd Harzes mit Ammoniumpolyphosphat und Zinkborat sowie Pentaerythritol.<sup>57,58</sup>

Auch wurde bereits gezeigt, dass eine Beschichtung der *Beads* mit einem Phenolharz, das Blähgraphit und Phosphinate beinhaltet, verbesserte Flammsechutzigenschaften aufweist.<sup>59,58</sup>

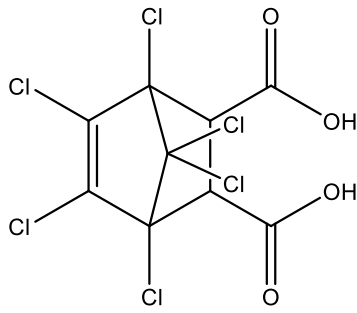
Eine Beschichtung vorgeschäumter EPS-*Beads* mit einem ökologisch nachhaltigem silikonbasierten Flammsechutzmittel zeigte weiterhin gute Brandschutzigenschaften.<sup>60</sup>

Anorganische Flammsechutzmittel wie ATH oder MDH bilden eine effiziente und kostengünstige Alternative zu halogenhaltigen Flammsechutzmitteln. Diese lassen sich jedoch schwer in das EPS einbringen, da eine gleichmäßige Verteilung schwierig ist. Eine beschriebene Möglichkeit ist es EPS-*Beads* in einer ATH enthaltenen Harzformulierung gleichmäßig zu verteilen und anschließend mittels Mikrowellenstrahlung sowohl das Harz zu härten als auch die *Beads* zu expandieren. Bei dieser Methode tritt das Problem auf, dass die Expansion des EPS nicht gleichmäßig ist.<sup>61</sup>

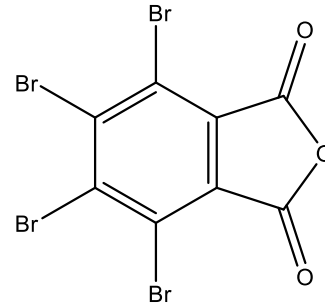
#### **2.4.2 Flammsechutz ungesättigter Polyesterharze**

UP-Harzformulierungen mit halogenhaltigen Flammsechutzmitteln sind seit den 1950er Jahren kommerziell erhältlich. Diese wurden von der Hooker Chemical Company entwickelt und basierten auf 1,4,5,6,7,7-Hexachlor-5-norbornen-2,3-dicarboxylsäure (HET Säure), die durch die Addition von Maleinsäureanhydrid und Hexachlorocyclopentadien erhalten wird. Diese UP-Harzformulierungen zeigen neben ihrem guten Flammsechutz exzellente Korrosionsbeständigkeit. Heutzutage wird als halogenhaltiges Flammsechutzmittel Tetrabromphthalsäureanhydrid verwendet. Bei beiden Anhydriten ist der Vorteil, dass das Flammsechutzmittel kovalent in die Matrix eingebunden wird. Die Flammenausbreitung dieser Harze ist deutlich erniedrigt gegenüber nicht geschützten Harzen. Jedoch ist die Rauchentwicklung für solche Systeme deutlich erhöht.<sup>62</sup> Aus diesem Grund werden häufig Antimonoxid oder Zinkborat als Synergisten eingesetzt, um die benötigte Menge an halogenhaltigem Monomer erniedrigen zu können.<sup>63</sup>

Die Strukturformel der genannten halogenhaltigen Verbindungen ist in Abbildung 16 gezeigt.



1,4,5,6,7,7-Hexachlor-5-norbornen-2,3-dicarboxylsäure  
(HET Säure)



Tetrabromphthalsäureanhydrit

**Abbildung 16: Strukturformeln halogenhaltiger Comonomere für UP-Harze.**

Eine weitere Möglichkeit, UP-Harze flammhemmend auszurüsten ist das Einbringen von ATH oder anderen anorganischen Additiven. Bei diesen wird der Flammschutz durch den endothermen Zerfall des Flammschutzmittels und die Freisetzung von Wasser, das die Gasphase verdünnt erreicht. Trotz der vergleichsweise hohen Mengen an ATH, die eingearbeitet werden müssen wird ein kostengünstiges und flammgeschütztes Produkt erhalten.<sup>63</sup>

Durch den Einsatz von oberflächenbehandeltem ATH konnten korrosionsbeständige Harze, die gleichzeitig gute Flammschutzeigenschaften, mit niedriger Rauchgasentwicklung aufweisen, erzeugt werden.<sup>64</sup>

Die Rauchgasdichte der Formulierungen kann durch die Zugabe von anorganischen Additiven erniedrigt werden, ist aber aufgrund des hohen aromatischen Anteils (Styrol) vergleichsweise hoch. Durch Substitution des Styrols mit einem nicht aromatischen Monomer wie beispielsweise Methylmethacrylat kann die Rauchgasdichte erniedrigt werden.<sup>63</sup>

Eine phosphorhaltige Alternative zu ATH stellt APP dar, dieses kann verkapselt allein oder in Kombination mit geringeren Mengen ATH verwendet werden, was sich positiv auf die Viskosität auswirkt.<sup>63</sup> Das APP kann während der Pyrolyse der Matrix mit den Hydroxylgruppen des Harzes reagieren und somit zu einer erhöhten Carbonifizierung dieser beitragen.



## 2.5 Analysemethoden

### 2.5.1 Einzelflammentest nach EN/ISO 11925—2

Der Einzelflammentest stellt eine Prüfmethode zur Entzündbarkeit bei direkter Flammeneinwirkung dar. Es handelt sich hierbei um einen Test, der sowohl zur Klassifizierung von Bauteilen von Schienenfahrzeugen (CEN/TS 45545-2) als auch Bauprodukten (EN 13501-1) eingesetzt wird. Dabei simuliert der Test die Beanspruchung durch eine Streichholzflamme. Der Testaufbau ist in Abbildung 17 schematisch abgebildet.

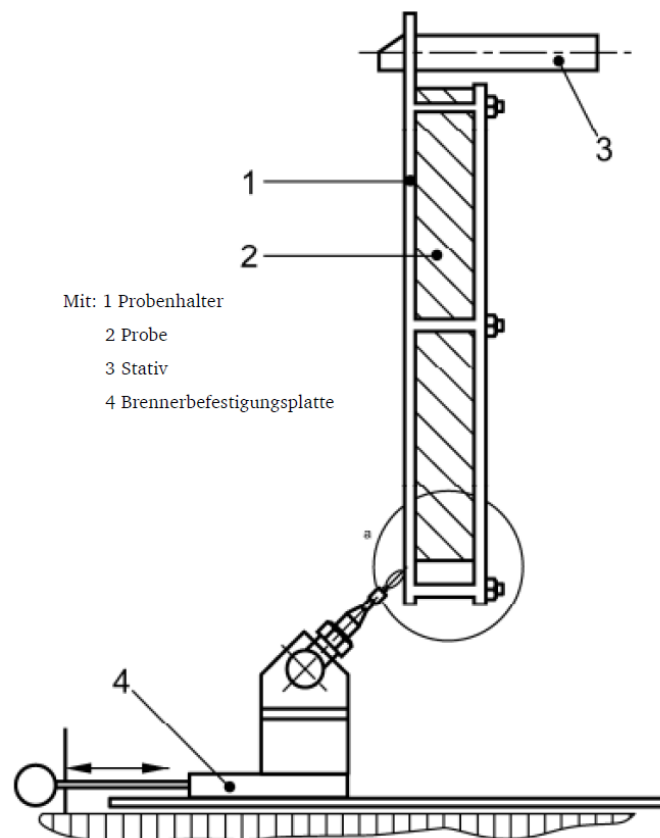


Abbildung 17: Schematischer Aufbau des Kleinbrennertests nach EN 11925-2.<sup>65</sup>

Im Rahmen des Tests wird eine Probe mit einer 2 cm hohen Brennerflamme für 15 s bzw. 30 s an der unteren Kante beflammt. Die Beflammungszeit richtet sich dabei nach den Anforderungen, die das Bauteil bestehen soll. Ab Beginn der Beflammung wird die Zeit gemessen, bis die Flammen eine Messmarke, die in einer Höhe von 150 mm angebracht wurde, erreicht haben. Wird diese Marke je nach Beflammungszeit innerhalb von 30 bzw. 60 Sekunden nicht überschritten, gilt der Test als bestanden. Weiterhin werden die Proben auf ein brennendes Abtropfen untersucht. Dazu werden unter der Probe zwei zuvor konditionierte Filterpapiere platziert. Tropft die Probe brennend ab und entzündet die Papiere, wird die Probe als brennend abtropfend klassifiziert.

### 2.5.2 Kleinbrennertest nach UL 94 V

Der UL-94 V-Test stellt einen der am häufigsten verwendeten Test zur Klassifizierung der Entflammbarkeit von Materialien dar. Grund dafür ist, dass der Test Indizien über das Verhalten eines Materials unter Flammeneinwirkung, bei gleichzeitig geringer Probenmenge, liefert.<sup>66</sup> Der Aufbau des Tests ist in Abbildung 18 schematisch dargestellt.

Im Rahmen des Tests wird ein Probekörper mit einer Länge von 125 mm und einer Breite von 13 mm mit einer definierten Flamme beflammt. Die Probendicke ist für diesen Test wählbar zwischen 0,8, 1,6 oder 3,2 mm. Die Flamme hat eine Leistung von 50 W und eine Höhe von 20 mm. Die Probe wird zunächst für 10 s beflammt. Anschließend wird der Brenner unter der Probe entfernt und die Zeit gemessen ( $t_1$ ), bis die Probe verlöscht. Direkt bei Verlöschen der Probe wird sie ein weiteres Mal für 10 s beflammt und die Zeit bis zum Verlöschen gemessen ( $t_2$ ). Je Prüfserie werden 5 Messungen für eine Klassifizierung durchgeführt.

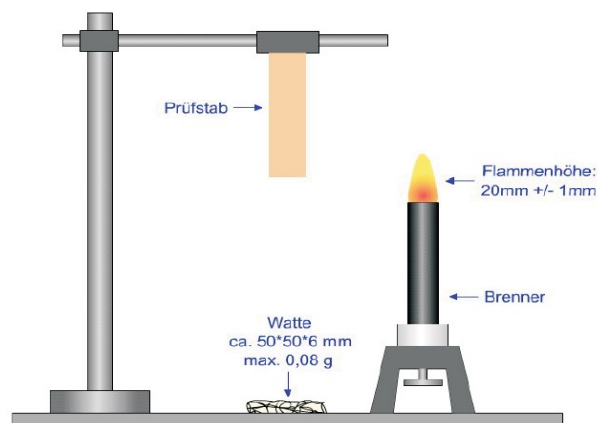


Abbildung 18: Schematischer Aufbau des UL-94-V Tests.<sup>67</sup>

Für die Klassifizierung (V-0 bis V-2) eines Materials nach UL-94 V ergeben sich die in Tabelle 1 gezeigten Kriterien. Neben den Brandzeiten der Prüfkörper hat auch das mögliche Entzünden von Baumwollwatte, die 300 mm unter der Probe platziert wurde, einen Einfluss auf die erreichte Klassifizierung. Werden ein oder mehrere Kriterien für das Erfüllen einer der Klassifizierungsstufen nicht erfüllt, erhält die Probe keine Klassifizierung (n.k.).

Tabelle 1: Kriterien zur Klassifizierung nach UL-94 V.

Klassifizierung	V 0	V 1	V 2
Nachbrennzeit nach Beflammung in s	$\leq 10$	$\leq 30$	$\leq 30$
Summe aller Nachbrennzeiten in s	$\leq 50$	$\leq 250$	$\leq 250$
Summe Nachbrenn- & Nachglühzeit nach zweiter Beflammung in s	$\leq 30$	$\leq 60$	$\leq 60$
Brennendes Abtropfen	Nein	Nein	Ja
Abbrennen der Probe	Nein	Nein	Nein

### 2.5.3 Cone-Kalorimetrie nach DIN EN 5660-1

Bei *cone* kalorimetrischen Untersuchungen handelt es sich um ein Messverfahren, bei dem das Brandverhalten eines Materials untersucht wird. Der Aufbau eines *Cone*-Kalorimeters ist in Abbildung 19 schematisch dargestellt.

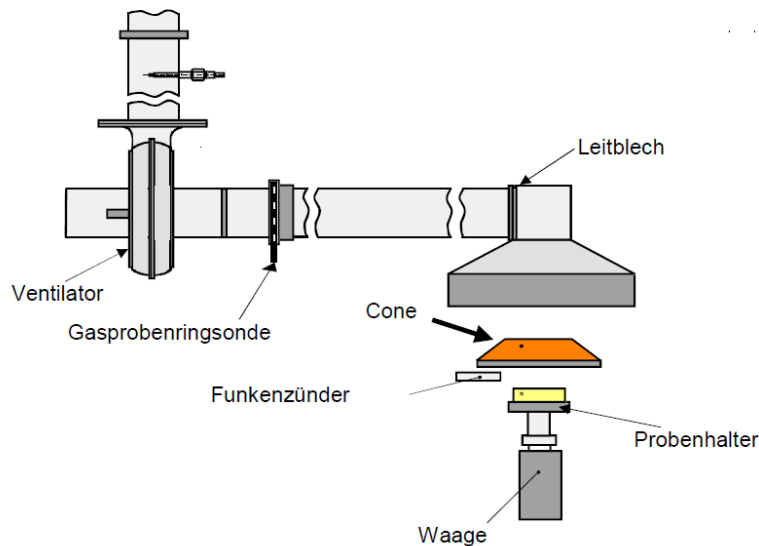


Abbildung 19: Schematischer Aufbau eines *Cone*-Kalorimeters.

Bei der Messung wird eine quadratische Probe über die gesamte Versuchsdauer einem konstanten Wärmestrom ausgesetzt. Dabei kommt es zur Pyrolyse des zu testenden Materials. Entsteht in der Gasphase ein zündfähiges Gemisch, wird dieses mithilfe eines Funkenzünders entzündet. Aus dem Sauerstoffverbrauch während des Brandprozesses kann die Wärmefreisetzungsrate bestimmt werden. Hierfür wird die Sauerstoffkonzentration mithilfe eines paramagnetischen Sensors bestimmt. Da die Wärmefreisetzung über den Sauerstoffverbrauch gemessen wird, handelt es sich bei dieser Methode um eine indirekte Kalorimetrie. Als wichtige Parameter dieser Methode werden über den Versuchsverlauf die Wärmefreisetzungsrate (HRR) das Maximum der Wärmefreisetzungsrate (PHRR), die gesamte abgegebene Wärmemenge (THR) und die Zeit bis zum Entzünden der Probe (tti) bestimmt werden. Ferner wird der Masseverlust (MLR) der Probe mithilfe einer Waage aufgezeichnet. Der entstehende Rauch wird über ein Abluftsystem abgeleitet und kann hier mittels IR-Spektroskopie analysiert werden. So kann neben der Rauchgasdichte auch die Menge an freigesetztem CO und CO<sub>2</sub> quantifiziert werden.<sup>68</sup> Die HRR und PHRR sind wichtige Messgrößen, da mit ihnen das Brandverhalten und die damit verbundene Gefahr des Materials im Brandfall beurteilt werden kann.

Die Kleinbrennertests und die *cone* kalorimetrischen Untersuchungen simulieren unterschiedliche Brandszenarien. Während bei ersteren die Entflammbarkeit und das Abbrennverhalten des zu testenden Materials bestimmt wird, wird bei den *cone* kalorimetrischen Untersuchungen ein Brandprozess

energetisch untersucht. Aus diesem Grund besteht keine direkte Relation zwischen den verschiedenen Untersuchungsmethoden.<sup>68</sup>

#### 2.5.4 Dynamisch-mechanisch thermische Analyse (DMTA)

Bei der dynamisch-mechanischen Analyse wird ein Prüfkörper einer periodisch wechselnden Beanspruchung ausgesetzt. Durch diese Analysemethode lassen sich Informationen viskoelastischer Kennwerte in einem weiten Frequenzbereich bei vergleichsweise kurzer Versuchsdauer ermitteln.<sup>69</sup> Durch Variation der Frequenz ist dabei eine zeitabhängige Charakterisierung des Werkstoffverhaltens möglich. Des Weiteren ist es möglich die Analyse auch temperaturabhängig durchzuführen. In diesem Fall spricht man von einer dynamisch-mechanischen thermischen Analyse.

Für die Analyse selbst stehen unterschiedliche Messverfahren zur Verfügung, die sich in der Art der mechanischen Beanspruchung, der Größe der messbaren Werkstoffeigenschaften und dem realisierbaren Frequenzbereich unterscheiden. Aufgrund ihrer großen Anwendungsbreite spielen die Verfahren mit erzwungenen Schwingungen heute eine dominierende Rolle bei der Analyse polymerer Werkstoffe.<sup>69</sup>

Bei den Verfahren mit erzwungener Schwingung werden die Prüfkörper einer sinusförmigen wechselnden mechanischen Beanspruchung bei konstanter Amplitude und Frequenz ausgesetzt.

Das Verhalten der Probe auf die einwirkende Kraft gibt Rückschlüsse darüber, ob der Prüfkörper sich bei der gegebenen Temperatur viskos, elastisch oder viskoelastisch verhält. Für ein linear viskoelastisches Material weisen die Änderungen der Spannung und Deformation im eingeschwungenen Zustand die gleiche Frequenz auf. Diese sind zueinander phasenverschoben. Durch diese Phasenverschiebung ( $\delta$ ) lässt sich der komplexe Elastizitätsmodul ( $E^*$ ) einführen (Formel 1). Dieser setzt sich aus einem Realteil ( $E'$ ) und einem Imaginärteil  $E''$  zusammen (Formel 1). Der Betrag des komplexen Elastizitätsmoduls ist durch das Verhältnis der Amplitudenwerte von Spannung ( $\sigma_0$ ) und Dehnung ( $\varepsilon_0$ ) gegeben (Formel 2).

$$E^* = E' + iE'' \quad (1)$$

$$|E^*| = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \quad (2)$$

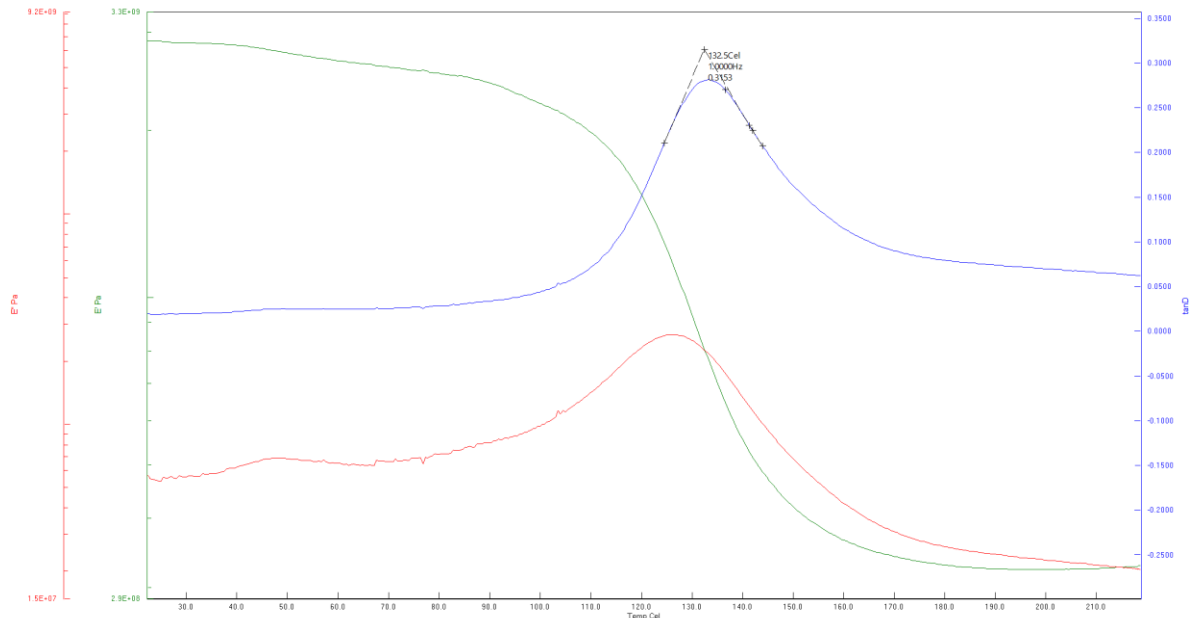
$$E' = E^* \cos \delta = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta \quad (3)$$

$$E'' = E^* \sin \delta = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta \quad (4)$$

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (5)$$

Der Realteil wird dabei als Speichermodul bezeichnet und ist ein Maß für die über eine Schwingungsperiode speicherbare Energie.<sup>69</sup> Der Imaginärteil wiederum wird als Verlustmodul bezeichnet und steht mit der pro Schwingungsperiode dissipierten Energie im Zusammenhang.<sup>69</sup> Aus

dem Quotienten von Speicher und Verlustmodul ergibt sich wiederum der Verlustfaktor  $\tan(\delta)$ , der das Dämpfungsverhalten des Werkstoffs charakterisiert. In Abbildung 20: sind beispielhaft die temperaturabhängigen Verläufe von  $E'$ ,  $E''$  und  $\tan(\delta)$  gezeigt.



**Abbildung 20:** DMA-Untersuchung einer gehärteten UP-Harzprobe mit Speichermodul  $E'$  (grün), Verlustmodul  $E''$  (rot) und Verlustfaktor  $\tan(\delta)$  (blau).

Im Glasübergangsbereich ist eine abrupte Änderung der Materialeigenschaften zu erkennen. Dieser geht auf die erhöhte Beweglichkeit von Kettensegmenten des Polymers zurück. Dabei steigt der Verlustmodul an und der Speichermodul fällt. Aus den Kurven lässt sich die Glasübergangstemperatur des Prüfkörpers ermitteln. Häufig werden hierfür die Maxima des Verlustmoduls ( $T_{g(\max E'')}$ ) bzw. des Dämpfungsfaktors ( $T_{g(\max \tan \delta)}$ ) verwendet. Eine Bestimmung der  $T_g$  mithilfe der DMTA ist empfindlicher als die einer DSC-Messung, da die Änderung der Messwerte hier stark ausgeprägt ist.<sup>70</sup>

### 2.5.5 Thermogravimetrie (TGA)

Die thermogravimetrische Analyse ist eine Messmethode, um Informationen über die thermische Stabilität eines Flammenschutzmittels oder Kunststoffes zu erhalten. Sie ermöglicht das Zersetzungsverhalten einer Probe bei einer definierten Heizrate in einer ausgewählten Atmosphäre zu untersuchen. Dabei wird eine Probe in einer Atmosphäre (beispielsweise Stickstoff oder Luft) erhitzt und die Masseänderung in Abhängigkeit der Temperatur gemessen. Aus den erhaltenen Daten kann sowohl der erhaltene Rückstand bei einer bestimmten Temperatur als auch die Zersetzungstemperatur der Probe bestimmt werden. Zum Vergleich der thermischen Stabilität verschiedener Proben wird häufig die Temperatur angegeben, an der ein Masseverlust von 5 wt-% erreicht wird ( $T_{5\%}$ ). Dabei ist nicht nur die

thermische Stabilität der Kunststoffe, sondern auch die thermische Stabilität der eingesetzten Flammenschutzmittel wichtig, da diese sich bei der Einarbeitung nicht zersetzen dürfen. Andererseits sollen sich die Flammenschutzmittel bei der thermischen Zersetzung der Kunststoffmatrix sofort zersetzen, um unmittelbar in den Brandprozess einzugreifen.

### 2.5.6 Rheologie

Rheologische Untersuchungen dienen dazu, die Viskosität eines Fluids zu bestimmen. Diese können Polymerschmelzen oder auch nicht ausgehärtete Harze sein. Je nach Messprinzip wird dabei zwischen der Scher- und der Dehnviskosität unterschieden. Die Scherviskosität ( $\eta$ ) ist in der Fluidmechanik beschrieben als:

$$\tau_{xy} = \frac{F}{A_0} = \eta \dot{\gamma} \quad (6)$$

In einer Zweiplattenanordnung, wie sie in Abbildung 21 gezeigt ist, entspricht  $\tau_{xy}$  der Schubspannung, die bei der Bewegung einer Platte mit einer Fläche  $A_0$  und der Geschwindigkeit  $v_x$  über einem Fluid, welches sich auf einer feststehenden Platte befindet, entsteht.<sup>69</sup> Die durch das Geschwindigkeitsgefälle ( $dv_x/dy$ ) entstehende Schergeschwindigkeit ist für newtonsche Fluide wie Polymerlösungen, Wasser usw. proportional zur Schubspannung. Die Proportionalitätskonstante entspricht dabei der Viskosität. Für Polymerschmelzen wird newtonsches Verhalten nur bei niedrigen Schwergeschwindigkeiten erhalten.<sup>69</sup>

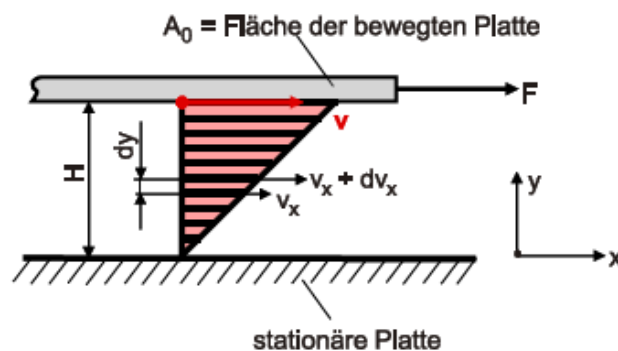


Abbildung 21: Geschwindigkeitsprofil eines Fluids bei zweidimensionaler Scherung.<sup>69</sup>

Um die Viskosität eines Fluids zu bestimmen, kommen unterschiedlichste Arten von Rheometern oder Viskosimetern zum Einsatz. Ein Beispiel sind die Rotationsrheometer.

Diese verfügen über zwei rotationssymmetrische Bauteile, die auf einer gemeinsamen Achse angeordnet sind. Zwischen diesen Bauteilen befindet sich die zu charakterisierende Flüssigkeit. Bei einer solchen Messung kann die Schergeschwindigkeit aus der Winkelgeschwindigkeit ( $\omega$ ) und die

---

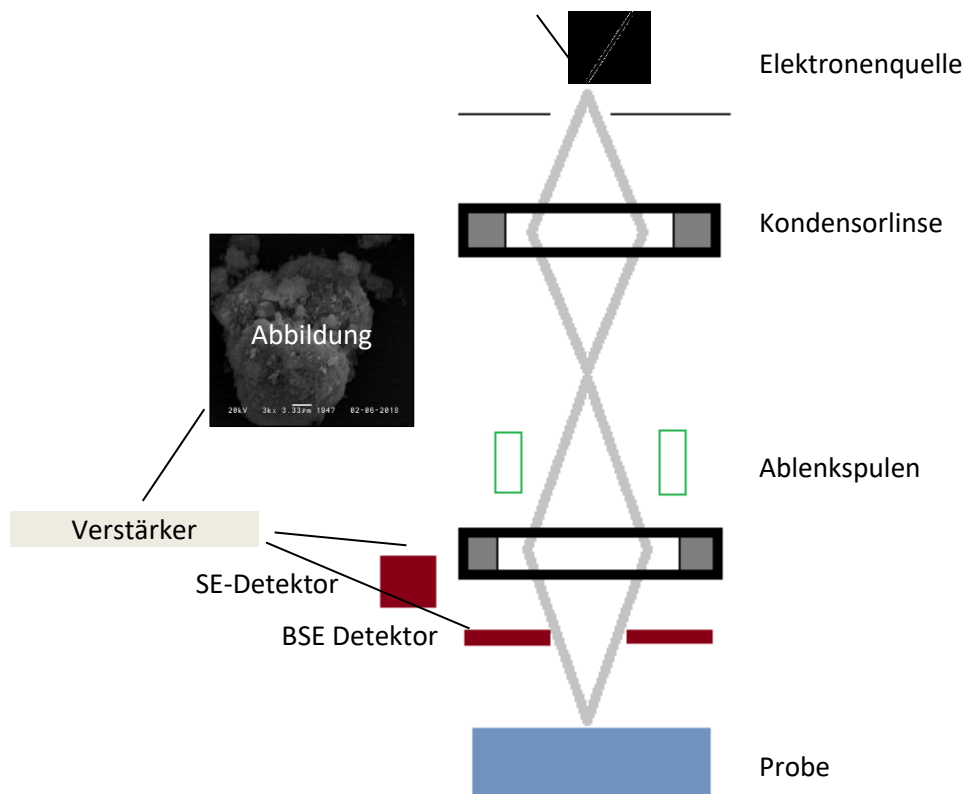
Schubspannung aus dem Drehmoment (M) bestimmt werden.<sup>69</sup> Dadurch lässt sich bei einer Messung entweder eine Scherrate oder die Schubspannung vorgeben und der jeweilig andere Parameter wird gemessen. Die Versuchsanordnung bei einem solchen Rheometer kann variiert werden. So ist es beispielsweise möglich ein Fluid zwischen zwei Platten oder einer Platte und einem Kegel zu messen. Bei einer Platte-Platte-Geometrie hängt das Geschwindigkeitsgefälle sowohl vom Radius (R) der verwendeten Platte als auch vom Abstand der Platten zueinander (H) ab. Dadurch lassen sich die Schergeschwindigkeiten bei einer solchen Anordnung in einem weiten Bereich variieren. Die Scherung bei einem solchen Rheometer entspricht der Torsion eines zylindrischen Stabs, wodurch sich für ein newtonsches Fluid letztlich die folgende Formel zur Bestimmung der Viskosität ergibt:

$$\eta = \frac{2MH}{\pi R^2 \omega} \quad (7)$$

### 2.5.7 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Mit einem Rasterelektronenmikroskop ist es möglich, eine Oberfläche mit einem gebündelten Elektronenstrahl abzurastern, um die Topografie dieser abzubilden. Dabei bietet das REM gegenüber dem Lichtmikroskop neben der höheren Auflösung auch eine sehr hohe Schärfentiefe.<sup>71</sup> In Abbildung 22 ist der Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops vereinfacht dargestellt.

Mithilfe einer Elektronenquelle werden sogenannte Primärelektronen erzeugt. Diese werden mit einer regelbaren Gleichspannung von bis zu 40 keV beschleunigt.<sup>71</sup> Der so generierte Elektronenstrahl wird anschließend durch sogenannte Kondensor-Linsen gebündelt und beschleunigt. Bei diesen Linsen handelt es sich um elektromagnetische Linsen, die ein Magnetfeld senkrecht zur Elektronenbahn erzeugen und damit wie ein Prisma fungieren. Anschließend durchläuft der Elektronenstrahl sogenannte Ablenkspulen, die dafür sorgen, dass der Elektronenstrahl über die Probe rastert, bevor er nach Passieren einer Objektivlinse auf die Probe trifft.



**Abbildung 22: Schematische Darstellung eines Rasterelektronenmikroskops.**

Der Elektronenstrahl kann bei Auftreffen auf die Probe verschiedene Wechselwirkungen mit dieser eingehen. Nahe der Oberfläche werden sogenannte Sekundärelektronen (SE) aus dem Material herausgeschlagen. Diese besitzen eine Energie von weniger als 50 eV, weshalb nur sehr oberflächennahe SE diese verlassen können.<sup>71</sup> Die SE werden mit einem Everhart-Thornley-Detektor gemessen, wodurch die Oberfläche sehr genau dargestellt wird. Bei den rückgestreuten Elektronen (RE bzw. BSE) handelt es sich um Elektronen des Primärstrahls, die durch die Elektronendichte des Materials gestreut werden. Diese besitzen eine höhere Energie und können aus Schichten, die bis zu 2 µm unter der Probenoberfläche liegen, stammen.<sup>71</sup>



---

### 3 Zielsetzung

---

Sandwichbauteile bestehen aus unterschiedlichen Materialien die in der Kombination verbesserte Eigenschaften aufweisen sollen. Durch den Einsatz von Kunststoffen, sowohl als Deckschicht als auch als Kernmaterial, ergeben sich Fragestellungen bezüglich der Brennbarkeit des Bauteils.

Da die Wirkung von Flammenschutzmitteln von vom jeweiligen Matrixmaterial (unterschiedliche Thermoplaste, Duromere), von der Oberfläche des Materials (bspw. Schaum, Faser, Folie, bulk) und von möglichen Verstärkungen abhängt wird in dieser Arbeit das Brandverhalten von EPS-Schäumen und UP-Harzen getrennt voneinander betrachtet, um ein effizientes Flammschutzkonzept für das jeweilige Material zu entwickeln.

Für das Kernmaterial wurden zwei unterschiedliche Konzepte für den Flammenschutz eines Partikelschaums aus Polystyrol untersucht. Ziel dabei war es herauszufinden, wie sich die verschiedenen Flammschutzkonzepte auf das Brandverhalten der Schäume auswirken.

Im ersten Konzept wurden Flammenschutzmittel additiv in das EPS eingebracht. Dazu wurden die Flammenschutzmittel in EPS eincompoundiert und die jeweiligen Formulierungen getestet. Um die Menge an eingesetztem Flammenschutzmittel möglichst gering zu halten, wurde dabei der Synergismus zwischen Disulfiden und phosphorhaltigen Flammenschutzmitteln untersucht. Hauptaugenmerk lag bei diesem Konzept auf der Untersuchung des durch die Flammenschutzmittel erzeugten *Retreat*-Effekts, der zu einem Zurückziehen der Matrix aus den Flammen führt. Hierzu wurden sowohl Kleinbrennertests als auch *cone* kalorimetrische Untersuchungen an hergestellten Schäumen mit unterschiedlichen Disulfiden und phosphorhaltigen Flammenschutzmitteln sowie Referenzproben durchgeführt und die Ergebnisse verglichen.

In einem zweiten Konzept wurde das EPS mithilfe einer Beschichtung flammeschützend ausgerüstet. Dabei wurden vorgeschäumte EPS-*Beads* mit unterschiedlichen wasserbasierten duromeren Harzsystemen beschichtet und deren Brandverhalten untersucht. Dabei wurden sowohl der Einfluss verschiedener Harze als auch unterschiedlicher in die Harze eingebrachte anorganische Flammenschutzmittel auf den Flammenschutz untersucht. Ferner wurden die Formstabilität und die Wärmeleitfähigkeit dieser Hybridschäume analysiert.

Für das potenzielle Verkleidungsmaterial einer Sandwichstruktur können glasfaserverstärkte UP-Harzcomposites verwendet werden.

Um ein Verständnis für das verwendete Flammschutzkonzept zu entwickeln, wurden die Untersuchungen zunächst an nicht verstärktem UP Harzformulierungen durchgeführt. Im ersten Schritt wurde ein möglicher Synergismus zwischen ATH und phosphorbasierten Flammenschutzmitteln

---

untersucht. Dazu wurden phosphorhaltige Flammschutzmittel mit unterschiedlichen chemischen Umgebungen des Phosphors getestet und verglichen. Des Weiteren wurde ein Einfluss der spezifischen Oberfläche des ATHs auf den Flammschutz untersucht.

In einem weiteren Schritt wurden die erfolgversprechendsten synergistischen Formulierungen verwendet, um glasfaserverstärkte Lamine herzustellen. Diese wurden mittels Kleinbrennertest und DMTA auf ihre Eigenschaften untersucht und mit einer Formulierung die ausschließlich ATH beinhaltet verglichen.

Abschließend wurden potenziell synergistische Flammschutzformulierungen auf Basis von APP untersucht und verglichen.

---

## 4 Ergebnisse und Diskussion

---

### 4.1 EPS-Schäume

Polystyrolschäume aus EPS sind aufgrund ihrer niedrigen Dichte und guten Wärmeisolationseigenschaften geeignet, um als Kernmaterials für ein Sandwichbauteil Verwendung zu finden. Des Weiteren weist EPS eine gute Witterungsbeständigkeit auf. Großer Nachteil ist aber die leichte Entflammbarkeit des EPS. Aus diesem Grund wurden im Folgenden zwei unterschiedliche Methoden einen EPS Schaum flammhemmend auszurüsten untersucht. Zum einen wurden Flammschutzmittel additiv in die Matrix eingearbeitet. Dabei wurde der Synergismus zwischen Disulfiden und phosphorhaltigen Flammschutzmitteln untersucht. Formulierungen, bei denen ein *Retreat*-Effekt im Kleinbrennertest beobachtet werden kann, wurden mit Formulierungen, bei denen dieser Effekt nicht auftritt, verglichen. Um die Auswirkungen des *Retreat*-Effekts auf das Brandverhalten zu untersuchen, wurden *cone* kalorimetrische Untersuchungen an entsprechenden Formulierungen durchgeführt. Ferner wurden thermogravimetrische Untersuchungen durchgeführt, um den Einfluss der Flammschutzmittel auf die thermische Stabilität des Schaums zu untersuchen.

Im zweiten Flammschutzkonzept wurden Hybridschäume aus EPS und unterschiedlichen duromeren Harzformulierungen hergestellt. Hier wurde der Einfluss verschiedener Harzkomponenten sowie unterschiedlicher anorganischer Flammschutzmittel auf das Brandverhalten untersucht. Außerdem wurden Eigenschaften wie die Formstabilität untersucht und verglichen.

#### 4.1.1 Effizient flammgeschützte EPS-Schäume durch Phosphor/Schwefel-Synergie

Um die Auswirkung der Kombination von Disulfiden und phosphorhaltiger Flammenschutzmittel auf das Brandverhalten tiefergehend zu untersuchen, wurden die in Abbildung 23 gezeigten Verbindungen in EPS eingearbeitet. Die gewählten Formulierungen sind in Tabelle 2 aufgelistet. Anschließend wurden die erhaltenen Schäume mittels Einzelflammentest und *Cone*-Kalorimetrie auf ihr Brandverhalten hin untersucht und bewertet.

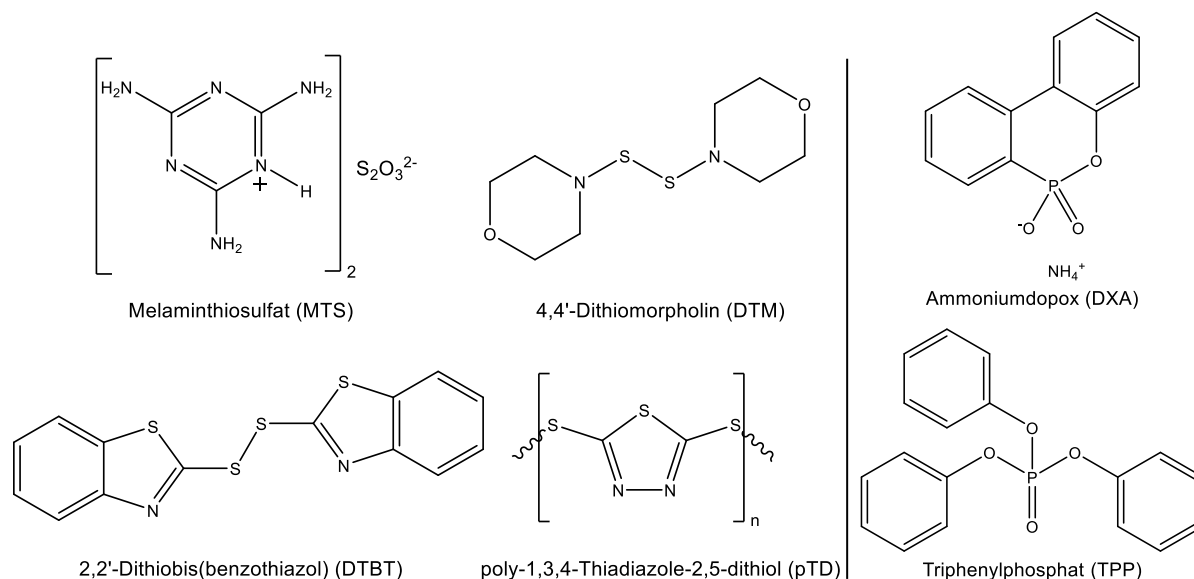


Abbildung 23: In den flammgeschützten EPS-Schäumen eingesetzte Disulfide und Phosphorverbindungen.

#### Brandverhalten

Um den Einfluss von unterschiedlichen Kombinationen aus phosphor- und schwefelhaltigen Flammenschutzmitteln auf die Brandeigenschaften zu untersuchen, wurden die hergestellten Schäume zunächst mit dem Einzelflammentest untersucht. Des Weiteren wurden Messungen an nicht flammgeschütztem EPS sowie an Schäumen, die 2 wt-% an bromiertem Butadien-Styrol-Blockcopolymer (Br-PBPS) beinhalten, durchgeführt. Die Probenzusammensetzungen sowie die zugehörigen Daten aus den Einzelflammtests sind in Tabelle 2 aufgelistet.

Nicht flammgeschütztes EPS (Schaum 1) entzündet sich direkt bei Start des Kleinbrennertests. Innerhalb kurzer Zeit brennt die Probe komplett ab. Zusätzlich tropft die Probe brennend ab. Die Proben, die 2 wt-% BrPBPS (Schaum 2) enthalten, zeigen im Kleinbrennertest ein Zurückziehen des Materials aus der Flamme. Dieses Zurückziehen wird als *Retreat*-Effekt beschrieben.<sup>19,46</sup> Dieser Effekt wird dadurch hervorgerufen, dass tertiäre H-Atome der Polystyrolkette durch die bei der Beflammung entstehenden Bromradikale abstrahiert werden. Dadurch findet im Folgenden eine Betaspaltung der Hauptkette statt. Durch die damit verbundene Erniedrigung der Molmasse des Polystyrols wird die

---

Zersetzungstemperatur erniedrigt, so dass sie unter der Entzündungstemperatur des Materials liegt.<sup>52</sup> Durch die schnellere Zersetzung des Materials im Bereich der Brandzone wird dem Feuer der Treibstoff entzogen und die Flammen erlöschen.

Die Schäume, die 5 wt-% 2,2'-Dithiobis(benzothiazol) (DTBT) und 2 wt-% Ammonium-6H-dibenzo[c,e][1,2]oxaphosphinin-6-olat-6-oxid oder Triphenylphosphat (TPP) als Flammenschutzmittel enthielten (Schaum 3 und 4), weisen im Kleinbrennertest auch einen *Retreat*-Effekt auf. Gleiches gilt für die Proben, die 5 wt-% Poly-(1,3,4-thiadiazol-2,5-dithiol) (pTD) bzw. 2 wt-% DXA oder TPP enthalten. Wie bereits beschrieben, entstehen bei der Zersetzung der Disulfide S<sub>2</sub>-Diradikale.<sup>52</sup> In der Literatur ist beschrieben, dass diese Radikale bzw. Thiylradikale (R-S·), aus denen über mehrere Schritte die S<sub>2</sub>-Radikale entstehen, für den *Retreat*-Effekt verantwortlich sind.<sup>52</sup> Im EPS Schaum wirken diese Radikale wie halogenhaltige Radikale, indem sie zunächst einen tertiären Wasserstoff der Polystyrolkette abstrahieren und das entstehende tertiäre Radikal im nächsten Schritt eine Betaspaltung vollzieht. Dadurch wird die Molmasse der Matrix drastisch erniedrigt, sodass die Zersetzungstemperatur unterhalb der Entzündungstemperatur des Schaums liegt.<sup>52</sup>

Die Schäume die 4,4'-Dithiomorpholin (DTM) oder Melaminthiosulfat (MTS) in Kombination mit DXA oder TPP enthalten zeigen im Kleinbrennertest keinen solchen *Retreat*-Effekt. Auch brennen diese Schäume im Test komplett ab. Weiterhin wird das unterliegende Filterpapier entzündet, was bedeutet, dass die Proben brennend abtropfen. Die Zeiten, die bei diesen Proben bis zum Erreichen der Markierung durch die Flammen erfasst wurden, sind mit bis zu 11 s doppelt so hoch wie die für das ungeschützte Material. Auch Formulierungen, denen ausschließlich die Disulfide bzw. die Phosphorverbindungen zugesetzt wurden, zeigen eine Erhöhung der Zeit, bis die Markierung erreicht wird. Jedoch sind diese Proben nicht selbstverlöschend. Auch wird kein Zurückziehen des Materials aus der Flamme beobachtet.

**Tabelle 2: Ergebnisse des Einzelflammentests für EPS, EPS + 2 % BrPBPS und die hergestellten Schäume.**

Sample	Formulierung	$\rho$ / kg/m <sup>3</sup>	$t_{150\text{ mm}}$ / s	Selbstverlöschend	Brennend abtropfend
1	EPS	21,6	5	Nein	Yes
2	EPS 2 % BrPBPS	18,2	---	Ja	Nein
3	EPS 5 % DTBT 2 % DXA	29,5	---	Ja	Nein
4	EPS 5 % DTBT 2 % TPP	34,1	---	Ja	Nein
5	EPS 5 % pTD 2 % DXA	37,2	---	Ja	Nein
6	EPS 5 % pTD 2 % TPP	29,1	---	Ja	Nein
7	EPS 5 % DTM 2 % DXA	31,8	10,9	Nein	Ja
8	EPS 5 % DTM 2 % TPP	30,5	10	Nein	Ja
9	EPS 7 % MTS 2 % DXA	28,8	11	Nein	Ja
10	EPS 7 % MTS 2 % TPP	26,8	7,5	Nein	Ja
11	EPS 5 % DXA	28,7	7,3	Nein	Ja
12	EPS 5 % TPP	37,0	8,3	Nein	Ja
13	EPS 5 % DTBT	21,3	9,8	Nein	Ja
14	EPS 5 % pTD	28,1	28	Nein	Ja
15	EPS 5 % DTM	20,6	7,2	Nein	Ja
16	EPS 7 % MTS	26,7	11,1	Nein	Ja

Um neben dem Kleinbrennertest Informationen über das Brandverhalten der Schäume zu erhalten, wurden *cone* kalorimetrische Untersuchungen an den gegebenen Formulierungen durchgeführt. Bei diesen Untersuchungen sind die Zeit, bis die Probe sich entzündet (tti), der Peak der Wärmefreisetzung (PHRR), die gesamte Wärmefreisetzung (THR), und die gesamte Rauchgasentwicklung (TSP) Schlüsselparameter zur Evaluierung des Brandverhaltens der Prüfkörper. Die Kurven der Wärmefreisetzungsrate sind in Abbildung 24 und Abbildung 25 gezeigt. Die zugehörigen Daten werden in Tabelle 3 gezeigt.

**Tabelle 3: Ergebnisse der *cone* kalorimetrischen Untersuchungen von EPS, EPS + 2 % BrPBPS sowie der hergestellten EPS-Schäume.**

#	Formulierung	PHRR / kW/m <sup>2</sup>	THR / MJ/m <sup>2</sup>	TSP / m <sup>2</sup>	tti / s
1	EPS	660,99	20,25	5,96	5
2	EPS 2 % BrPBPS	426,04	14,86	5,70	48
3	EPS 5 % DTBT 2 % DXA	571,09	22,61	8,98	68
4	EPS 5 % DTBT 2 % TPP	733,47	27,54	10,03	65
5	EPS 5 % pTD 2 % DXA	646,66	30,33	10,43	54
6	EPS 5 % pTD 2 % TPP	478,81	13,87	5,21	50
7	EPS 5 % DTM 2 % DXA	562,59	25,58	8,55	7
8	EPS 5 % DTM 2 % TPP	614,02	29,71	9,21	53
9	EPS 7 % MTS 2 % DXA	696,83	26,44	9,75	70
10	EPS 7 % MTS 2 % TPP	566,07	18,26	6,56	68
11	EPS 5 % DXA	579,19	20,65	8,73	52
12	EPS 5 % TPP	623,41	34,07	13,35	61
13	EPS 5 % DTBT	504,23	17,58	6,32	66
14	EPS 5 % pTD	563,11	23,34	7,24	58
15	EPS 5 % DTM	476,26	17,00	5,48	27
16	EPS 7 % MTS	650,58	20,26	6,66	65

Das nicht flammgeschützte EPS entzündet sich im *Cone*-Kalorimeter bereits nach 5 s. Die HRR Kurve zeigt ein schnelles Abbrennen der Proben mit einem hohen Peak bei etwa 660 kW/m<sup>2</sup>. Nach dem Erreichen des Maximums zeigt die Kurve einen starken Abfall. Das bedeutet, dass nicht geschütztes EPS schnell abbrennt und dabei kurzzeitig viel Energie freisetzt. Die THR für den ungeschützten Schaum ist 30 MJ/m<sup>2</sup>, die TSP ist 5,96 m<sup>2</sup>. Im Vergleich dazu zeigt das mit BrPBPS konventionell geschützte EPS eine Erhöhung der Zeit, die vergeht, bis die Probe sich entzündet. Die tti für diesen Schaum liegt bei 48 s. Weiterhin sind durch das eingesetzte Flammenschutzmittel sowohl der PHRR als auch die THR von 660 kW/m<sup>2</sup> auf 387 kW/m<sup>2</sup> bzw. von 20 MJ/m<sup>2</sup> auf 14,6 MJ/m<sup>2</sup> reduziert. Der Kurvenverlauf der HRR Kurve unterscheidet sich dabei nicht von der des ungeschützten EPS.

Die Schäume, die nur Disulfide enthalten, weisen bei den *cone* kalorimetrischen Untersuchungen eine Verzögerung der tti auf. Die Formulierung, die 5 wt-% DTM (Schaum 15) enthält, zeigt nur eine verzögerte Entzündung von 27 s gegenüber dem reinen EPS. Die Formulierungen die 5 wt-% DTBT bzw. pTD oder 7 wt-% MTS (Schaum 13, 14 und 16) enthalten, zeigen eine Erhöhung der tti um 65 s. Diese Verzögerung ist damit höher als die mit BrPBPS ausgerüsteten EPS. Während der Schaum mit 5 wt-% DTM mit 476,3 kW/m<sup>2</sup> einen ähnlich niedrigen Wert für den PHRR wie die Probe mit dem halogenhaltigen Flammenschutzmittel aufweist, zeigen die Schäume, die 5 wt-% pTD oder 5 wt-% DTBT enthalten, eine Reduzierung um 100 kW/m<sup>2</sup> bzw. 150 kW/m<sup>2</sup> gegenüber dem reinen EPS. Eine Zugabe von 7 wt-% MTS reduziert den PHRR nur unerheblich.

---

Die Zugabe von TPP sorgt für eine Erhöhung der tti auf etwa 62 s. Gleichzeitig ist die gesamte freigesetzte Wärmemenge THR sowie die TSP mit 34 MJ/m<sup>2</sup> bzw. 13,4 m<sup>2</sup> höher als bei allen anderen Formulierungen. Auch ist die Erniedrigung des PHRR von 661 kW/m<sup>2</sup> auf 623,4 kW/m<sup>2</sup> vergleichsweise gering.

Die Formulierungen, die eine Kombination aus Disulfid und phosphorhaltigem Flammschutzmittel enthalten weisen eine tti zwischen 50 und 70 s auf und entzünden sich damit später als das mit halogenhaltigem Flammschutzmittel geschützte Produkt. Ausnahme bildet dabei die Formulierung die 5wt-% DTM und 2 wt-% DXA enthält. Diese Formulierung zeigt mit 7 s eine deutlich niedrigere tti.

Die Formulierungen, die im Kleinbrennertest sehr gute Ergebnisse erzielten (Schaum 3-6), verzögern die Entzündung in den *cone* kalorimetrischen Untersuchungen auf bis zu 68 s. Eine Kombination aus 5 wt-% DTBT und 2 wt-% TPP weist eine Erhöhung des PHRR auf 696,8 kW/m<sup>2</sup> auf. Dieser Wert liegt sogar über dem Wert von reinem EPS. Währenddessen ist der PHRR für die Formulierung mit 5 wt-% pTD und 2 wt-% TPP mit 478,8 kW/m<sup>2</sup> in derselben Größenordnung wie der PHRR des Schaums mit BrPBPS. Mit dieser Formulierung wurden weiterhin niedrigere Werte für die THR und TSP als für die Referenzprobe erhalten werden.

Eine Kombination von DTM oder MTS und TPP (Schaum 8 und 10) führt zu einer Erniedrigung des pHRR verglichen mit EPS. Nur der Schaum, der MTS und TPP enthält, zeigt auch eine Erniedrigung der THR und TSP. Eine Kombination von 5 wt-% DTM und TPP oder DXA sorgt für niedrigere Werte der THR, TSP und des PHRR.

Aufgrund des ähnlichen Kurvenverlaufs der HRR Kurven der hergestellten Schäume im Vergleich zu EPS wird ein schnelles Abbrennen der Proben beobachtet, sobald diese sich entzünden. Da bei diesem Test die gesamte Probe mit einer bestimmten Leistung bestrahlt wird, kann ein Zurückziehen der Probe aus der Flamme und damit ein schnelles Erlöschen nicht beobachtet werden. Nichtsdestotrotz zeigen die Ergebnisse, dass sich die Kombination von Disulfiden und phosphorhaltigen Flammschutzmitteln auf das Brandverhalten auswirkt. Zwar wird das Abbrennen der Probe nicht grundlegend verändert, aber die Flammschutzmittel sorgen für eine Verzögerung der Entzündung. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass eine Formulierung mit 5 wt-% pTD und 2 wt-% TPP (Schaum 6) neben der Verzögerung der tti einen PHRR sowie eine THR und TSP aufweisen, die vergleichbar zu den Schäumen mit Br-PBPS sind.



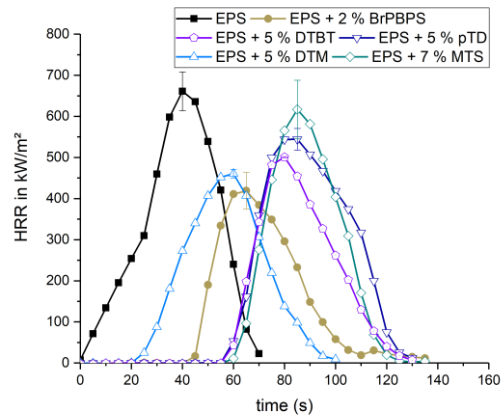


Abbildung 24: Kurven der Wärmefreisetzungsrate von EPS, EPS + 2 % BrPBPS sowie von EPS + Disulfide.

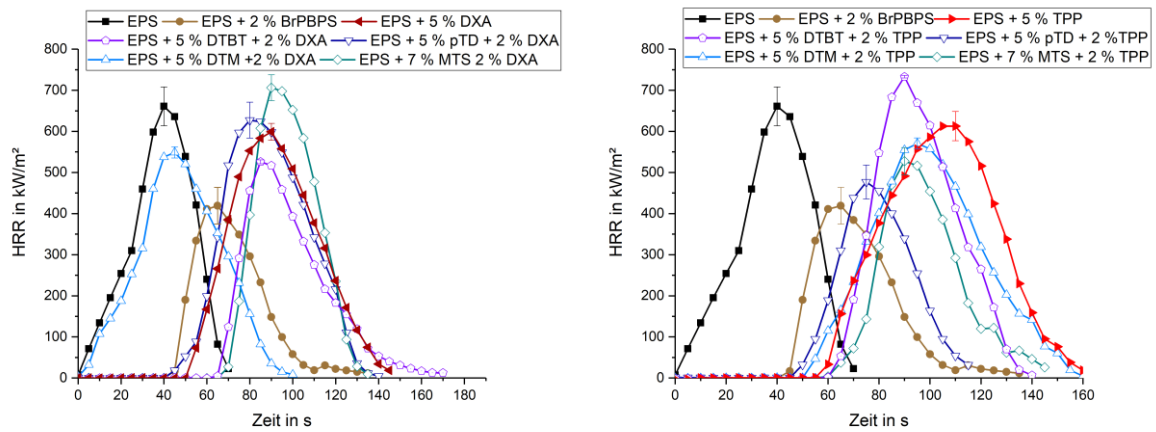


Abbildung 25: Kurven der Wärmefreisetzungsrate von EPS, EPS + 2 % BrPBPS sowie von EPS + Disulfide + DXA(links und EPS + Disulfide + TPP (rechts).

---

## Thermogravimetrische Analyse (TGA)

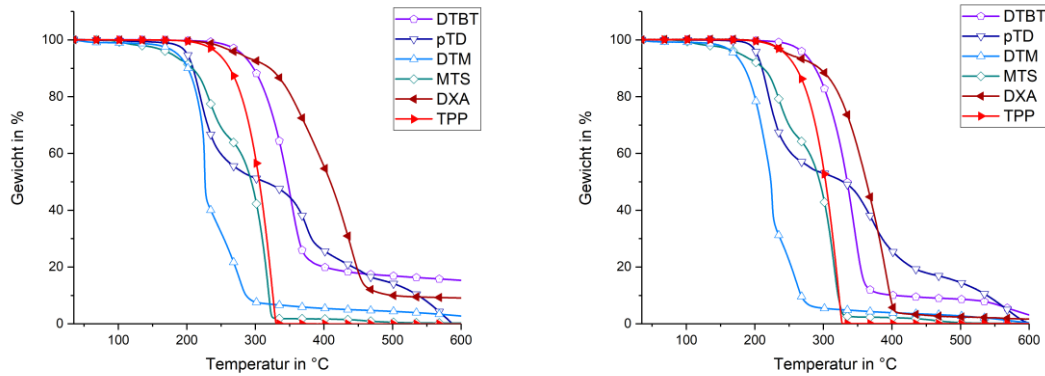
Die thermische Stabilität der Flammenschutzmittel und der verschiedenen Flammschutzformulierungen wurde mittels TGA unter Stickstoff und Luftatmosphäre untersucht. Die zugehörigen TGA Kurven sind in Abbildung 26 dargestellt.

Wichtig für eine potentielle synergistische Wirkung im Schaum ist es, dass die Flammenschutzmittel sich im gleichen Temperaturbereich zersetzen.<sup>35,52</sup>

Die TGA Kurve von TPP zeigt in beiden Atmosphären einen Gewichtsverlust zwischen 280 °C und 340 °C. Dabei handelt es sich jedoch nicht um die Zersetzung des TPP. Stattdessen geht das TPP bei diesen Temperaturen unzersetzt in die Gasphase über.<sup>72</sup>

Aus diesem Grund wird im Folgenden ausschließlich die thermische Zersetzung der Disulfide und DXA betrachtet, um herauszufinden, ob diese sich im gleichen Temperaturbereich zersetzen.

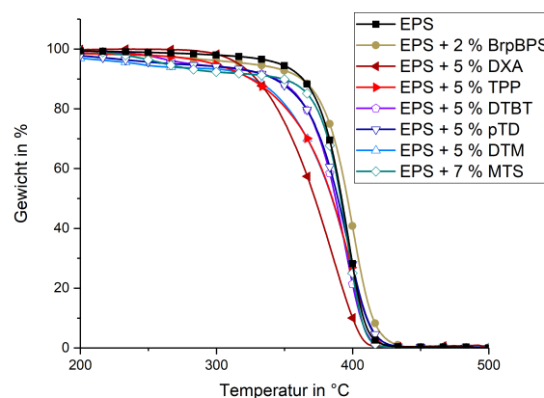
Das DXA zersetzt sich sowohl unter Stickstoff als auch unter Luftatmosphäre in zwei Stufen. Auffällig ist, dass die zweite Zersetzungsstufe unter oxidativen Bedingungen bei niedrigeren Temperaturen auftritt. Auch wird dabei weniger Rückstand erhalten. Dieser zweite Hauptzersetzungsschritt tritt zwischen 330 °C und 410 °C auf. Die Zersetzung von DTBT als möglichen Synergisten findet unter Sauerstoff zwischen 310 °C und 375 °C statt. Das pTD weist mehrere Zersetzungsstufen auf. Die zweite Stufe tritt in einem Temperaturbereich zwischen 350 °C und 450 °C auf. Beide genannten Disulfide zeigen im Kleinbrennertest mit DXA den *Retreat*-Effekt. Da sich die Zersetzungsbereiche der beiden Disulfide und des DXA überschneiden, kann davon ausgegangen werden, dass diese im Brandfall interagieren können, was zu dem *Retreat*-Effekt im Kleinbrennertest führt. Das DTM zersetzt sich in einem Temperaturbereich zwischen 150 °C und 300 °C und damit vor dem phosphorhaltigen Flammenschutzmittel. Aus diesem Grund können in diesem Fall die beiden Flammenschutzmittel im Brandprozess nicht miteinander interagieren und es tritt kein *Retreat*-Effekt im Kleinbrennertest auf. Auch bei MTS ist die Zersetzung bei einer Temperatur von etwa 340 °C vollständig. Da in diesem Bereich die Zersetzung des DXA erst beginnt ist davon auszugehen, dass nicht genügend reaktive Phosphorspezies freigesetzt werden um im Kleinbrennertest einen *Retreat*-Effekt zu erzeugen.



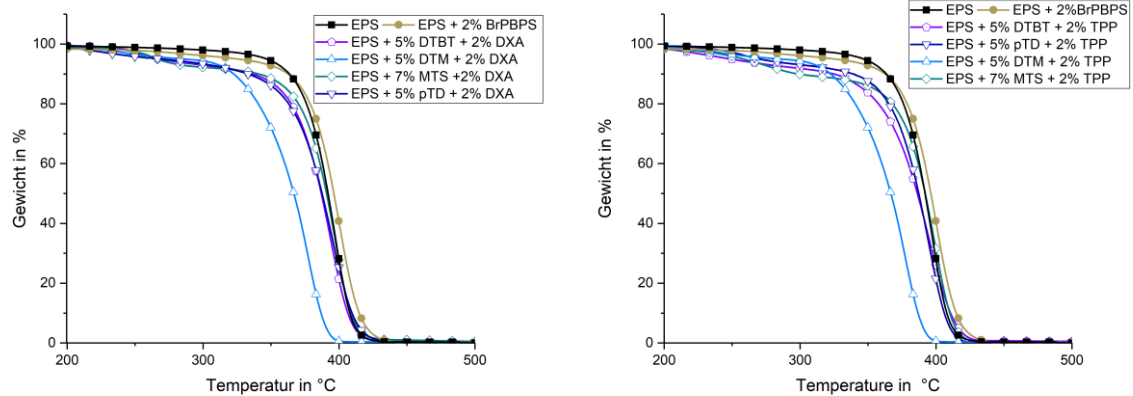
**Abbildung 26:** TGA kurven der in den Schäumen verwendeten Disulfide und phosphorhaltigen Flammenschutzmittel (links: unter Stickstoff; rechts: unter Luft)

Zusätzlich zu den TGA Messungen der Flammenschutzmittel wurden Messungen an den hergestellten Schaumformulierungen durchgeführt. Die entsprechenden Kurven sind in Abbildung 27 sowie Abbildung 28 gezeigt. Die entsprechenden Daten befinden sich in Tabelle 4.

Die TGA Kurven der hergestellten Schäume weisen einen zusätzlichen Zersetzungsschritt bei niedrigeren Temperaturen auf. Ausnahme bilden dabei die Schäume mit 5 wt-% DXA und TPP (Schaum 11 und 12). Dieser zusätzliche Zersetzungsschritt tritt abhängig vom Flammenschutzmittel zwischen 200 °C und 300 °C auf. Wie bereits in der Literatur beschrieben, findet in diesem Schritt die Zersetzung des Flammenschutzmittels statt, wodurch flüchtige Abbauprodukte sowohl von den Flammenschutzmitteln als auch vom EPS in die Gasphase übergehen.<sup>52</sup> Der zweite und Hauptzersetzungsschritt der Schäume findet im Vergleich zu reinem EPS bei niedrigeren Temperaturen statt.



**Abbildung 27:** TGA Kurven von EPS, EPS + 2 wt-% BrPBPS und der hergestellten Schäume die die Disulfide oder die phosphorhaltigen Flammenschutzmittel enthalten.

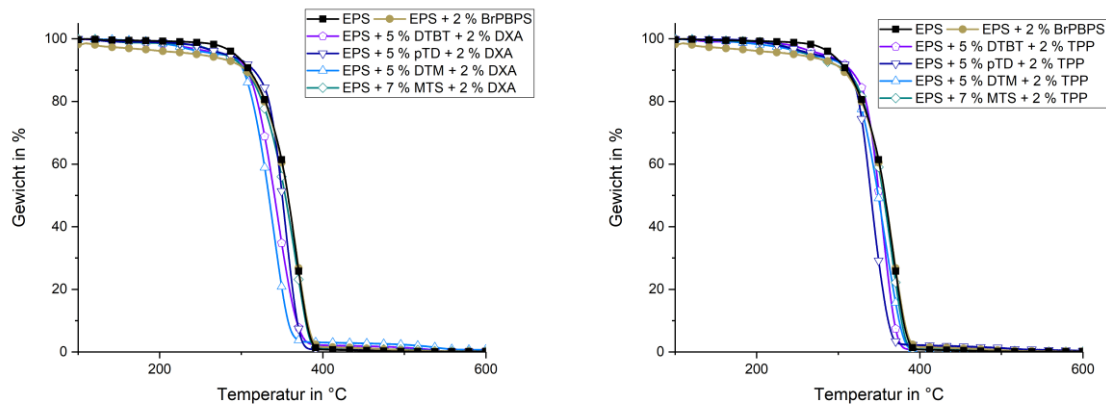


**Abbildung 28:** TGA Kurven unter Stickstoffatmosphäre von: EPS, EPS + 2 wt-% BrPBPS und der Formulierungen die die Disulfide und DXA (links) bzw. TPP (rechts) enthalten.

**Tabelle 4:** Daten der TGA Messungen unter Stickstoffatmosphäre für EPS, EPS + 2 wt-% BrPBPS sowie der hergestellten Schäume.

#	Formulierung	T <sub>5 %</sub> / °C	T <sub>max 1</sub>   T <sub>max 2</sub> / °C
1	EPS	347,0	397,3
2	EPS 2 % BrPBPS	332,2	287,3   400,0
3	EPS 5 % DTBT 2 % DXA	277,4	256,4   393,7
4	EPS 5 % DTBT 2 % TPP	271,9	256,9   394,7
5	EPS 5 % pTD 2 % DXA	273,7	224,0   395,0
6	EPS 5 % pTD 2 % TPP	251,1	234,3   394,6
7	EPS 5 % DTM 2 % DXA	302,4	243,6   378,0
8	EPS 5 % DTM 2 % TPP	305,4	242,4   377,0
9	EPS 7 % MTS 2 % DXA	266,7	262,2   397,0
10	EPS 7 % MTS 2 % TPP	258,5	275,5   399,0
11	EPS 5 % DXA	322,6	381,7
12	EPS 5 % TPP	300,2	399,1
13	EPS 5 % DTBT	283,4	259,5   394,3
14	EPS 5 % pTD	310,7	226,8   395,7
15	EPS 5 % DTM	249,8	396,4
16	EPS 7 % MTS	263,5	260,4   396,4

Zum Vergleich wurden TGA Messungen unter Luftatmosphäre durchgeführt. Die TGA Kurven befinden sich in Abbildung 29 die zugehörigen Daten in Tabelle 5.



**Abbildung 29:** TGA Kurven unter Luftatmosphäre von: EPS, EPS + 2 wt-% BrPBPS und der Formulierungen die die Disulfide und DXA (links) bzw. TPP (rechts) enthalten.

Unter Luftatmosphäre zeigen alle hergestellten Schäume eine beginnende Zersetzung bei niedrigeren Temperaturen als unter Stickstoff. Weiterhin wird nach dem ersten Zersetzungsschritt ein kleiner Rückstand erhalten, der sich ab einer Temperatur von etwa 550 °C zersetzt. Dieses Verhalten ist für unterschiedliche Polystyrolproben, wie EPS oder Monolithfilme bekannt.<sup>73,74</sup>

Die Ergebnisse zeigen, dass ein Einbringen von Disulfiden und phosphorhaltigen Flammenschutzmitteln zu einem geänderten Zersetzungsverhalten des EPS führen. Durch die Flammenschutzmittel und ihre Reaktionen mit dem EPS findet die Zersetzung bei niedrigeren Temperaturen statt.

Tabelle 5: Daten der TGA Messungen unter Luftatmosphäre für EPS, EPS + 2 wt-% BrPBPS sowie der hergestellten Schäume.

#	Formulierungen	T <sub>5 %</sub> / °C	T <sub>1max</sub>   T <sub>2max</sub> / °C
1	EPS	277,6	365,4
2	EPS 2 % BrPBPS	274,9	362,5
3	EPS 5 % DTBT 2 % DXA	241,6	257,1   368,1
4	EPS 5 % DTBT 2 % TPP	245,9	253,8   352,9
5	EPS 5 % pTD 2 % DXA	217,4	344,5
6	EPS 5 % pTD 2 % TPP	235,0	250,0   340,3
7	EPS 5 % DTM 2 % DXA	216,3	228,8   339,5
8	EPS 5 % DTM 2 % TPP	210,0	242,4   355,2
9	EPS 7 % MTS 2 % DXA	242,9	254,0   352,9
10	EPS 7 % MTS 2 % TPP	229,8	244,0   366,0
11	EPS 5 % DXA	322,7	335,9
12	EPS 5 % TPP	300,2	369,2
13	EPS 5 % DTBT	283,4	256,9   367,9
14	EPS 5 % pTD	310,7	373,0
15	EPS 5 % DTM	312,9	387,8
16	EPS 7 % MTS	268,8	296,2   397,1

#### 4.1.2 Hybridschäume basierend auf EPS

Das Hybridschaummaterial, bestehend aus EPS-*Beads*, die mit einer Mischung aus anorganischem Flammenschutzmittel und wasserbasiertem Harz beschichtet wurden, wurde wie im Experimentaltail beschrieben hergestellt. Um Informationen über das Brandverhalten zu erhalten, wurden Kleinbrennertests und *cone* kalorimetrische Untersuchungen an den Hybridmaterialien durchgeführt. Die Auswirkung von Lösungsmittel und Temperatur auf die Formstabilität der Proben wurde untersucht. Mithilfe der Rasterelektronenmikroskopie wurde der Aufbau des Schaums untersucht. Ferner wurde die Wärmeleitfähigkeit der Hybridmaterialien untersucht. In einem Screening wurden verschiedene Harze und Harz-Flammenschutzmittelkombinationen getestet. Die Zusammensetzungen finden sich in Tabelle 6. Weiterhin wurden zum Vergleich EPS Proben mit 2 wt-% BrPBPS sowie nicht flammgeschütztes EPS untersucht.

#### Brandverhalten

Für den Einzelflammentest (EN-ISO 11925-2) wurden Prüfkörper mit unterschiedlichen Zusammensetzungen hergestellt und getestet. Wie bereits beschrieben, entzündet sich ungeschütztes EPS (Schaum 1) direkt bei Beginn des Tests und brennt komplett ab. Zusätzlich weist das EPS brennendes Abtropfen auf. Währenddessen zeigen die Proben, die das bromhaltige Flammenschutzmittel enthalten, beim Kleinbrennertest den *Retreat*-Effekt.

---

Um den Einfluss eines *Coatings* der EPS-Beads mit unterschiedlichen duromeren, wasserbasierten Harzen auf den Flammschutz zu testen, wurden Schaumkörper mit äquivalenten Gewichtsanteilen an Harz und EPS hergestellt. Als Harze wurde ein Melamin-Formaldehydharz (MF), ein Melamin-Harnstoff-Formaldehydharz (MUF), ein Phenol-Formaldehydharz (PF), ein ligninhaltiges Phenol-Formaldehydharz (LPF), sowie ein wasserbasiertes Acrylatharz (Acrodur®) verwendet. Beim Einzelflammentest entzündeten sich die Schäume, die mit MF, MUF oder Acrodur® (Schäume 3, 8, 20) beschichtet wurden, schlagartig. Die 150 mm Markierung wird für diese Schaumkörper von den Flammen innerhalb von maximal 12,5 s erreicht, weshalb die Schaumkörper die Anforderungen zum Bestehen des Tests nicht erfüllen. Zusätzlich zum Nichtbestehen des Tests brennen die Schaumkörper komplett ab. Im Gegensatz dazu weisen die Schaumkörper, die mit PF oder LPF beschichtet wurden (Schaum 13 und 18), eine kurze Nachbrennzeit auf. Auch wird bei diesen Schäumen die Markierung nicht von den Flammen erreicht. Im Vergleich zu ungeschütztem EPS Schaum wurde bei den Hybridschäumen aus EPS und Harz kein brennendes Abtropfen während des Tests beobachtet.

Um das Flammschutzverhalten der Hybridschäume zu verbessern, wurden den Harzen unterschiedliche anorganische Flammschutzmittel zugegeben. Die hergestellten Schäume wurden getestet und die Ergebnisse, mit denen der anderen flammhemmend ausgerüsteten und nicht flammgeschützten Hybridschäume verglichen. Die eingesetzten Flammschutzmittel sowie die Masseverhältnisse der Komponenten werden in Tabelle 6 gezeigt.

Eine Formulierung mit EPS:MF:Bauxit 1:1:1 (Schaum 7) weist im Einzelflammentest eine Nachbrennzeit von 24 s auf. Die Markierung in 150 mm Höhe wird nach 14 s von den Flammen erreicht. Trotz der Verbesserung, dass der Schaum im Vergleich zum einfachen Hybridschaum (Schaum 3) selbstverlöschend ist, konnte durch den Einsatz von Bauxit der Kleinbrennertest nicht bestanden werden. Im Vergleich dazu zeigen die Hybridschäume, bei denen MF Harz und ATH, Kaolinit oder eine 1:1 Mischung (Schaum 4,5,6) von ATH und Kaolinit eingesetzt werden, einen deutlich verbesserten Flammschutz im Einzelflammentest. Diese Hybridschäume verlöschen direkt nach der Beflammung. Zusätzlich wird bei diesen Schäumen die 150 mm Markierung nicht erreicht. Die Hybridschäume, bei denen MUF anstelle von MF verwendet wurde, weisen in Kombination mit ATH, Kaolinit oder einer Mischung aus ATH und Kaolinit (Schaum 9,10 und 11) ein gleiches Brandverhalten im Einzelflammentest auf, wie die Schäume die MF enthalten. Der Schaum, der MUF und Bauxit beinhaltet, brennt im Kleinbrennertest für 10,8 s nach. Da die 150 mm Markierung nicht von den Flammen erreicht wird gilt der Test für diese Proben als bestanden. Das deutlich längere Nachbrennen der Proben zeigt jedoch, dass ATH und Kaolinit besser als anorganische Flammschutzmittel geeignet sind. Die Hybridschäume, die als Harzkomponente PF oder LPF (Schaum 14-17 und 19) enthalten, sind direkt nach Entfernen der

Brennerflamme selbstverlöschend. Auch wird bei diesen Schaumkörpern die 150 mm Markierung von den Flammen nicht erreicht. Durch die Zugabe von ATH zu der Hybridharzformulierung, die Acrodur® enthält, wird der erhaltene Schaumkörper im Kleinbrennertest selbstverlöschend und die Markierung nicht erreicht. Jedoch brennen die Prüfkörper für 26,5 s nach Entfernen der Flammen nach.

Der Einzelflammentest zeigt, dass ein *Coating* mit einem nicht flammgeschützten duromeren, wasserbasiertem Harz das Flammverhalten eines EPS Schaums verbessert. Wenn MF, MUF oder Acrodur® als Harzkomponente eingesetzt werden, ist ein Zusatz an anorganischen Flammenschutzmitteln notwendig, um den Kleinbrennertest zu bestehen. ATH, Kaolinit oder eine Mischung der beiden sind für diesen Zweck adäquate Flammenschutzmittel. Im Vergleich dazu zeigt Bauxit in Kombination mit MF oder MUF zwar auch verbesserte Flammseigenschaften als die reinen Harze, jedoch ist der Effekt bei Verwendung dieses FSM nicht ausreichend.

In Kombination mit den Phenolformaldehydharzen zeigen die verwendeten anorganischen Flammenschutzmittel sehr gute Resultate im Kleinbrennertest. Die Kombination aus Harz und FSM sorgt bei Entfernen des Brenners für ein sofortiges Verlöschen der Flammen.

**Tabelle 6: Ergebnisse des Einzelflammentests für die Hybridschäume.**

#	Zusammensetzung EPS : Harz : FSM <sub>1</sub> : FSM <sub>2</sub> (w : w : w : w)	Harz	FSM	ρ / kg/m <sup>3</sup>	t <sub>Befl</sub> / s	t <sub>aus</sub> / s	t <sub>150mm</sub> / s	Selbst- verlöschend
1	neat EPS	---	---	21,6	30	> 40	5	Nein
2	EPS 2 % BrPBPS	---	---	18,2	30	0	---	Ja
3	1:1	MF	---	38,7	30	> 40	12,5	Nein
4	1:1:1	MF	ATH	54,3	30	0	---	Ja
5	1:1:1	MF	Kaolinit	54,3	30	0	---	Ja
6	1:1:0,5:0,5	MF	ATH/Kaolinit	56,9	30	0	---	Ja
7	1:1:1	MF	Bauxit	56,8	30	24,2	14,0	Ja
8	1:1	MUF	---	38,3	30	> 40	11,4	Nein
9	1:1:1	MUF	ATH	56,3	30	0	---	Ja
10	1:1:1	MUF	Kaolinit	56,3	30	0	---	Ja
11	1:1:0,5:0,5	MUF	ATH/Kaolinit	53,6	30	0	---	Ja
12	1:1:1	MUF	Bauxit	55,7	30	10,8	---	Ja
13	1:1	PF	---	41,4	30	3,2	---	Ja
14	1:1:1	PF	ATH	58,5	30	0	---	Ja
15	1:1:1	PF	Kaolinit	56,2	30	0	---	Ja
16	1:1:0,5:0,5	PF	ATH/Kaolinit	56,6	30	0	---	Ja
17	1:1:1	PF	Bauxit	57,9	30	0	---	Ja
18	1:1:1	LPF	---	41,2	30	2,3	---	Ja
19	1:1:1	LPF	ATH	68,1	30	0	---	Ja
20	1:1	Acrodur®	---	36,9	30	> 40	10,3	Nein
21	1:1:1	Acrodur®	ATH	43,8	30	26,5	---	Ja



Um neben dem Kleinbrennertest weitere Informationen über das Brandverhalten der Hybridschäume zu sammeln, wurden *cone* kalorimetrische Untersuchungen an den Schäumen durchgeführt.

Die Kurven der Wärmefreisetzungsrate (HRR) werden in Abbildung 30 a-d gezeigt, die zugehörigen tti, PHRR, THR und TSP sind in Tabelle 7 aufgelistet.

**Tabelle 7: Ergebnisse der *cone* kalorimetrischen Untersuchungen für EPS, EPS + 2 wt-% BrPBPS und die hergestellten PS-Hybridschäume.**

#	Zusammensetzung EPS : Harz : FSM <sub>1</sub> : FSM <sub>2</sub> (w : w : w : w))	PHRR / kW/m <sup>2</sup>	THR / MJ/m <sup>2</sup>	TSP / m <sup>2</sup>	MAHRE / kW/m <sup>2</sup>	tti / s
1	EPS	661	20	6,0	256	5
2	EPS + 2 % BrPBPS	388	14	5,6	144	48
3	EPS:MF 1:1	270	25	6,0	197	7
4	EPS:MF:ATH 1:1:1	183	26	3,3	124	9
5	EPS:MF:Bauxit 1:1:1	293	26	5,2	184	9
6	EPS:MF:Kaolinit 1:1:1	187	29	2,2	120	8
7	EPS:MF:ATH:Kaolinit 1:1:0.5:0.5	170	27	2,2	110	9
8	EPS:MUF 1:1	305	28	7,0	205	9
9	EPS:MUF:ATH 1:1:1	158	24	1,8	104	11
10	EPS:MUF:Bauxit 1:1:1	222	25	3,7	150	9
11	EPS:MUF:Kaolinit 1:1:1	179	28	1,8	109	10
12	EPS:MUF:ATH:Kaolinit 1:1:0.5:0.5	170	27	1,8	102	12
13	EPS:PF 1:1	216	21	4,3	143	9
14	EPS:PF:ATH 1:1:1	142	19	1,9	89	15
15	EPS:PF:Bauxit 1:1:1	175	17	2,4	115	8
16	EPS:PF:Kaolinit 1:1:1	158	17	1,5	108	8
17	EPS:PF:ATH:Kaolinit 1:1:0.5:0.5	161	19	1,9	103	10
18	EPS:LPF 1:1	217	21	4,1	129	13
19	EPS:LPF:ATH 1:1:1	121	21	1,3	66	16
20	EPS:Acrodur® 1:1	320	22	8,0	225	16
21	EPS:Acrodur®:ATH 1:1:1	195	14	5,5	114	44

Wie bereits beschrieben, entzündet sich reines EPS im *Cone*-Kalorimeter bereits nach 5 s. Die HRR Kurve zeigt ein schnelles Abbrennen der Proben mit einem hohen Peak bei etwa 660 kW/m<sup>2</sup>. Nach dem Erreichen des Maximums zeigt die Kurve einen starken Abfall. Das bedeutet, dass reines EPS schnell abbrennt und dabei kurzzeitig viel Energie freisetzt. Die THR für den nicht flammgeschützten Schaum entspricht 30 MJ/m<sup>2</sup>, die TSP ist 5,96 m<sup>2</sup>. Im Vergleich dazu zeigt das mit BrPBPS flammhemmend ausgerüstete EPS eine Verzögerung der Zeit, die vergeht, bis die Probe sich entzündet. Die tti für diesen Schaum liegt bei 48 s. Weiterhin sind durch das eingesetzte Flammenschutzmittel sowohl der PHRR als

---

auch die THR von  $660 \text{ kW/m}^2$  auf  $387 \text{ kW/m}^2$  bzw. von  $20 \text{ MJ/m}^2$  auf  $14,6 \text{ MJ/m}^2$  reduziert. Der Kurvenverlauf der HRR Kurve unterscheidet sich dabei nicht von der des ungeschützten EPS.

Eine Beschichtung des EPS mit einem duromeren Harz ändert das Brandverhalten des erhaltenen Schaumkörpers grundlegend. Nach Entzündung der Probe wird der PHRR schnell erreicht. Jedoch sinkt danach die Wärmefreisetzung nach Erreichen des Maximums langsam ab, bis die Probe verlöscht. Im Vergleich zum bromhaltigen Schaum ist die *tti* weniger stark verzögert. Der PHRR ist im Vergleich zu den nicht beschichteten Schäumen deutlich erniedrigt. Diese Änderung der HRR Kurve zeigt, dass ein einfaches *Coating* mit einem duromeren Harz zu einer verringerten Zersetzungsrate des Materials führt. Durch die Beschichtung ändert sich das Brandverhalten, verglichen mit reinem EPS, zu einem schwelenden Brennen. Die TSP der mit MF beschichteten EPS-Schaumkörper ist mit  $5,95 \text{ m}^2$  in etwa so hoch wie für das reine EPS mit  $5,96 \text{ m}^2$ . Wenn als Beschichtung MUF verwendet wird, liegt die TSP bei  $7 \text{ m}^2$ . Im Vergleich dazu weisen die Proben, die mit PF oder LPF beschichtet wurden, eine deutlich reduzierte Rausgasentwicklung auf. Diese sind für das PF-Harz beschichtete Material  $4,3 \text{ m}^2$  und für das mit LPS beschichtete  $4,1 \text{ m}^2$ . Das verschlechterte Brandverhalten der phenolbasierten Harzsysteme liegt an der Ausbildung einer stabilen *Char* bei Zersetzung des Harzes.<sup>75</sup> Die Ergebnisse der Hybridschäume zeigen, dass die phenolbasierten Harzsysteme (PF und LPF) den PHRR stärker herabsetzen als die melaminbasierten Harzsysteme (MF und MUF).

Der PHRR ist für die Materialien, die LPF oder PF enthalten, von  $660 \text{ kW/m}^2$  auf einen Wert von  $217 \text{ kW/m}^2$  bzw.  $215 \text{ kW/m}^2$  reduziert. Die Schäume, die MUF oder MF enthalten weisen einen PHRR von  $304 \text{ kW/m}^2$  und  $269 \text{ kW/m}^2$  auf.

Das Brandverhalten der Schaumkörper, die das acrylatbasierte Harz (Acrodur®) enthalten, ist dem des EPS sowie EPS + 2 wt-% BrPBPS ähnlicher. Zwar ist der PHRR um etwa 50 % reduziert, verglichen mit EPS, aber die Gesamtbrenndauer ist deutlich erhöht. Dadurch kommt für diese Formulierung eine THR von  $22 \text{ MJ/m}^2$  zustande, was etwa dem Wert der THR für reines EPS entspricht. Weiterhin zeigen die Probekörper eine um  $2 \text{ m}^2$  höhere Rauchgasentwicklung als das nicht beschichtete EPS. Im Vergleich zu einer Beschichtung mit PF oder LPF weist eine Beschichtung des EPS mit Acrodur® einen unterlegenen Effekt auf den Flammschutz auf.

Insgesamt zeigen die Ergebnisse, dass das Brandschutzverhalten durch eine Beschichtung der EPS-*Beads* mit einem duromeren wasserbasierten Harz verbessert wird. Ein Coating mit MF, MUF oder Acrodur bietet dabei eine Verbesserung, führt jedoch nicht zu einem ausreichend flammgeschützten Material. Durch Zugabe von mineralischen Flammschutzmitteln wird die Performance entscheidend verbessert. Obwohl die Ergebnisse für die phenolbasierten Harzsysteme besser sind als für die restlichen Systeme, ist auch bei diesen davon auszugehen, dass die Zugabe von zusätzlichen Flammschutzmitteln sich positiv auf den Brandschutz auswirkt.

---

Eine Beschichtung aus MF und ATH, Kaolinit oder einer Mischung aus ATH und Kaolinit (Schaum 4, 6 und 7) führt zu einer weiteren Erniedrigung des PHRR von 269,52 kW/m<sup>2</sup> auf 183,08 kW/m<sup>2</sup>, 186,85 kW/m<sup>2</sup> bzw. 170,10 kW/m<sup>2</sup>. Außerdem ist bei diesen Formulierungen die TSP weiter erniedrigt, während die THR aufgrund des längeren Brennens der Proben leicht erhöht ist. Der Hybridschaum, der MF als Harzkomponente und Bauxit als Flammschutzmittel beinhaltet (Schaum 5), erzeugt im Brandfall einen PHRR von 293 kW/m<sup>2</sup>. Dieser Wert liegt über dem von MF beschichtetem EPS (Schaum 3). Außerdem ist die Rauchgasproduktion mit einem Wert von 5,2 m<sup>2</sup> deutlich höher als bei den anderen flammgeschützten MF haltigen Hybridschäumen.

Bei den MUF, PF und LPF enthaltenden Proben führt eine Zugabe der anorganischen Flammschutzmittel zu ähnlichen Effekten die TSP und den PHRR betreffend. Des Weiteren ist für die Formulierungen, die Bauxit und MUF bzw. PF enthalten (Schaum 10 und 15), der PHRR erniedrigt, verglichen zu den Schäumen, die das jeweilige Harz enthalten (Schaum 8 und 13). Verglichen mit den restlichen FSM enthaltenden Schäumen (Schaum 9, 11, 12, 14, 16 und 17) ist der Effekt jedoch nicht so stark ausgeprägt. Die Kombination von ATH und Acrodur (Schaum 21) sorgt ebenfalls für eine Reduzierung des PHRR von 320,05 kW/m<sup>2</sup> auf 194,53 kW/m<sup>2</sup>. Weiterhin sorgt der Zusatz von ATH für eine Verzögerung der tti auf 44 s. Der Kurvenverlauf der HRR Kurve unterscheidet sich bei diesem Material deutlich von den anderen Hybridmaterialien. Nach der Entzündung der Probe steigt die Wärmefreisetzung schnell bis zum PHRR. Nach Erreichen des Maximums bleibt die Wärmefreisetzungsrate für etwa 60 s konstant. Anschließend sinkt die HRR langsam.

Die Ergebnisse zeigen, dass eine Beschichtung des EPS mit einem duromeren Harz das Brandschutzverhalten durch die Erniedrigung des PHRR der TSP und des MAHRE verbessert. Außerdem wird durch eine solche Beschichtung das Brandverhalten der Schaumkörper von einem schnellen Abrennen der Probe hin zu einem schwelenden Abbrennen verändert. Dadurch werden Wärme und Rauch konstanter und mit einer stark reduzierten Geschwindigkeit erzeugt. Die besten Resultate werden erzielt, wenn das EPS mit Phenol-Formaldehyd Harzen (PF oder LPF) beschichtet wird. Grund dafür ist die Ausbildung einer *Char* dieser Harze während des Brandprozesses.<sup>75</sup>

Um dieses verbesserte Brandschutzverhalten weiter zu optimieren, ist die Zugabe anorganischer Flammschutzmittel wie beispielsweise ATH oder Kaolinit vielversprechend. Wenn diese anorganischen Flammschutzmittel in die Harzformulierung eingearbeitet werden, erzeugen die Hybridschäume im Brandfall deutlich weniger Rauch. Weiterhin ist der pHRR deutlich erniedrigt gegenüber reinem oder mit bromhaltigem FSM flammgeschütztem EPS. Die besten Resultate wurden für einen flammgeschützten Hybridschaum durch die Kombination von LPF und ATH erhalten.

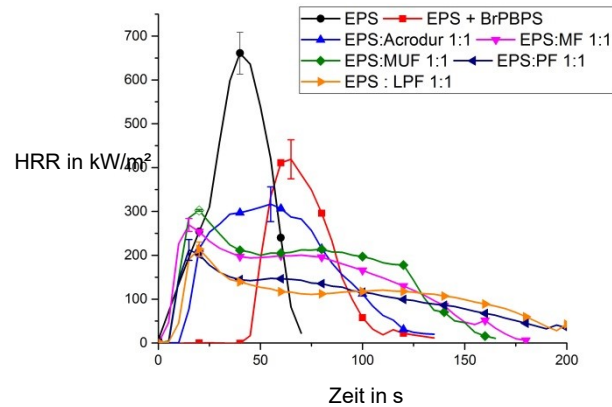


Abbildung 30a: HRR Kurven von EPS, EPS + 2 wt-% BrPBPS und der hergestellten Hybridschäume mit EPS + Harz (1:1).

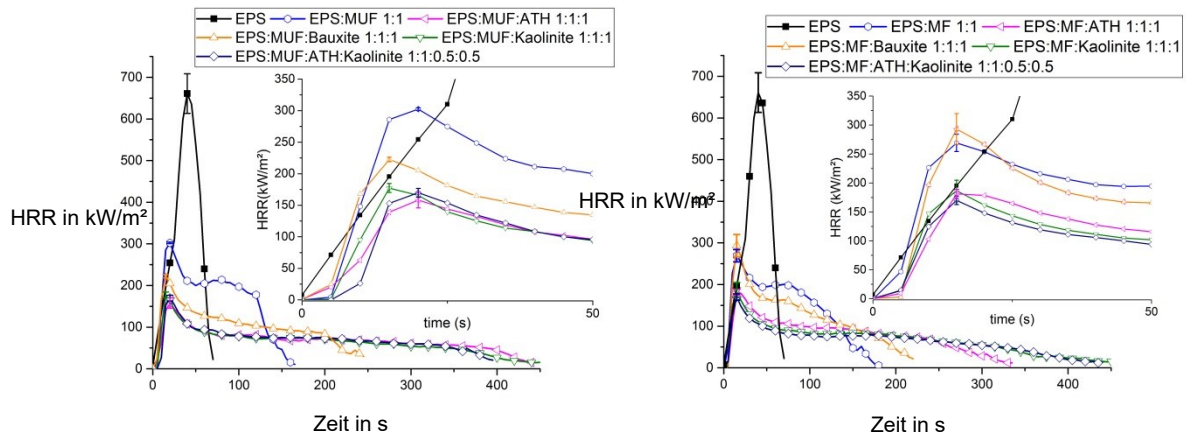


Abbildung 30 b + c: HRR Kurven von EPS und der hergestellten Hybridschäume mit EPS + MUF + FSM (1:1:1) (links); sowie der Hybridschäume mit EPS + MF + FSM (1:1:1) (rechts).

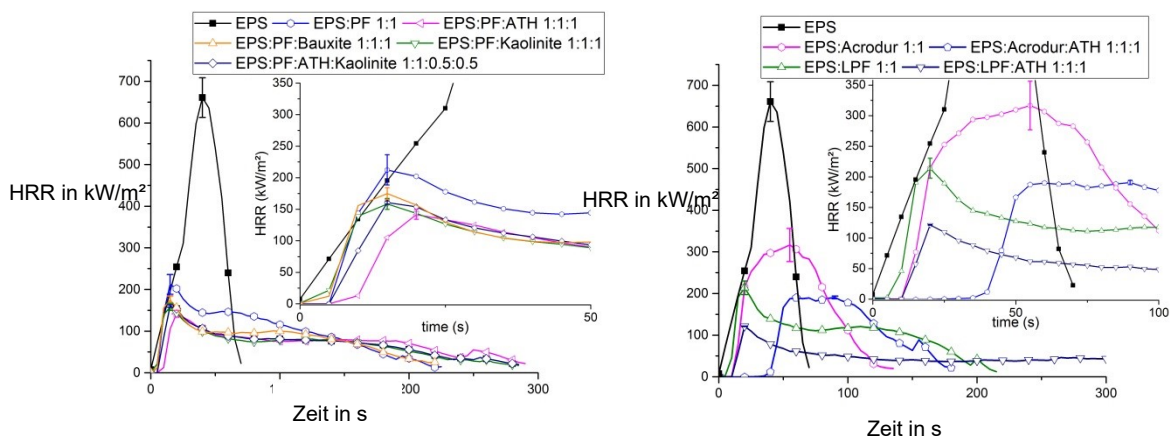
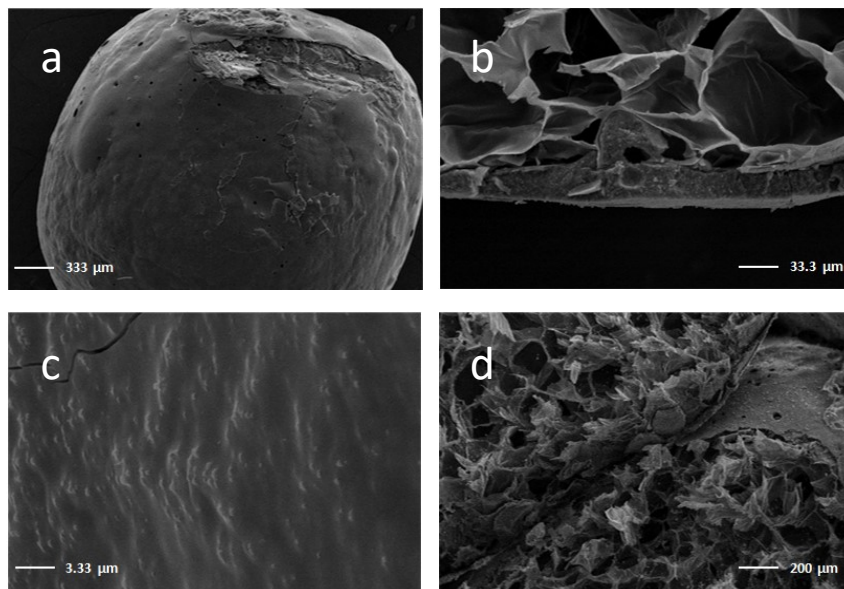


Abbildung 30 d+e: HRR Kurven von EPS und der hergestellten Hybridschäume mit EPS + PF + FSM (1:1:1) (links); sowie der Hybridschäume mit LPF bzw. Acrodur® (rechts).

## Materialeigenschaften

Die Beeinflussung des Brandverhaltens der Hybridmaterialien ist untrennbar mit den Materialeigenschaften verknüpft. Um das Potential der Hybridschäume zu zeigen, ist es notwendig, diese mit Standard EPS zu vergleichen. EPS-Schäume werden typischerweise in einem Prozess hergestellt, der zwei Schritte umfasst: Im ersten Prozessschritt werden die EPS-*Beads* vorgeschäumt, während sie im zweiten Schritt mittels Wasserdampf in Form gebracht werden.<sup>19</sup> Bei der Formgebung werden die einzelnen EPS-*Beads* miteinander verschweißt. Klassischerweise wird der Flammenschutz des EPS Schaums durch die Einarbeitung von FSM in das Polystyrol erhalten. Solche EPS Schaumkörper sind bei Temperaturen oberhalb der Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) von Polystyrol nicht formstabil. Wird die  $T_g$  des EPS-Schaums überschritten, erweichen die Formteile zunächst und kollabieren schließlich. Im Fall eines Brandes wird die  $T_g$  des EPS überschritten, wodurch ein Abtropfen von flüssigem Material erfolgt.



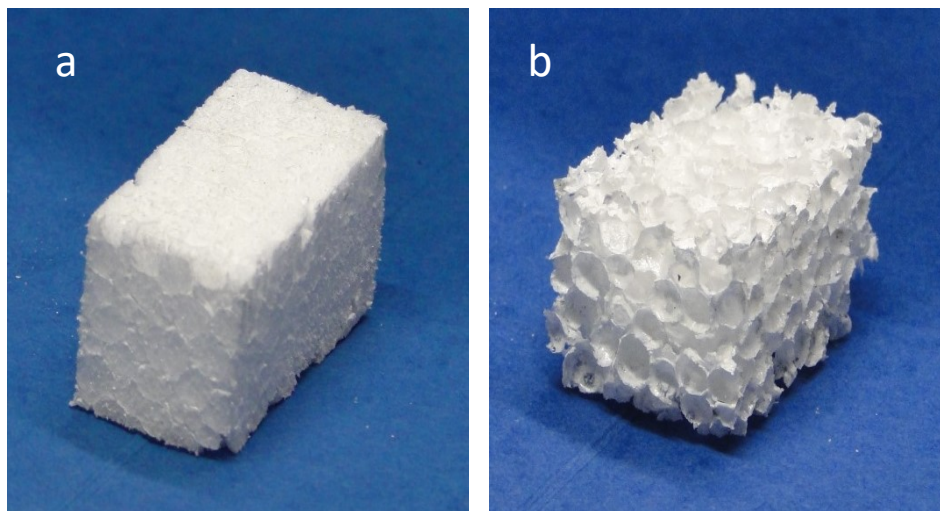
**Abbildung 31:** a) einzelnes beschichtetes EPS-Bead; b) Querschnitt eines beschichteten EPS-Beads; c) ATH Partikel in der Beschichtung; d) Verbindung zweier beschichteter EPS-Beads nach der Härtung.

Durch den Einsatz der duromeren Harzsysteme zur Beschichtung der EPS-*Beads* tropfen die hergestellten Hybridschäume nicht mehr brennend ab. Durch das Aufbringen des Harzes auf die Oberfläche der EPS-*Beads* bildet sich, während des Formgebungsprozesses, idealerweise ein duromeres Netzwerk zwischen den EPS-*Beads* aus, so dass die EPS-*Beads* quasi wie ein Füllstoff in dem Duomernetzwerk vorliegen. Durch dieses Netzwerk bleibt der Hybridschaum auch bei einer Temperatur über der  $T_g$  des Polystyrols formstabil und ein Abtropfen von Polymerschmelze wird nicht beobachtet. Damit ein solch stabiles Netzwerk ausgebildet wird, ist eine gleichmäßige Verteilung des Harzes auf den EPS-*Beads* notwendig. Um herauszufinden, wie das Harz auf den *Beads* und im gefertigten Schaumkörper vorliegt, wurden Aufnahmen mit einem Rasterelektronenmikroskop gemacht. Abbildung 31 zeigt Aufnahmen beschichteter EPS-*Beads* vor und nach der Formgebung im  $\mu\text{m}$



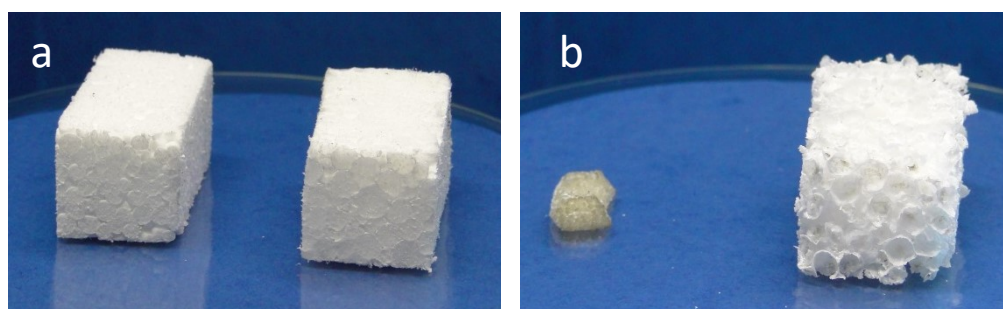
Maßstab. Nach dem Beschichten der EPS-*Beads* mit einem ATH enthaltendem Harz ist zu erkennen, dass dieses sich gleichmäßig auf deren Oberfläche dieser verteilt (Abbildung 31 a & b). Das eingearbeitete FSM wird als kleine Erhebungen an der Oberfläche der Partikel (Abbildung 31 c) erkannt. Dabei ist zu erkennen, dass das ATH gleichmäßig in der Matrix verteilt vorliegt. Durch die Aushärtung der Harze (Formgebung) wird ein duromeres Netzwerk zwischen den EPS-*Beads* gebildet. Abbildung 31 d zeigt zwei aneinander liegende EPS-*Beads*, zwischen denen sich das Duomer befindet.

Um zu zeigen, dass das erhaltene Duomernetzwerk für die Formstabilität des Schaumkörpers sorgt, wurde ein Stück vom Schaum 4 für mehrere Minuten in Aceton eingelegt, sodass das enthaltene EPS gelöst wurde. Resultierend wird dabei ein durchgehendes stabiles, duromeres Gerüst erhalten (Abbildung 32).



**Abbildung 32:** a) Ausschnitt eines Hybridschaums (Schaum 4) vor und b) nach Behandlung mit Aceton.

In einem weiteren Experiment wurde die Formstabilität des Hybridschaums (Schaum 4) und ein mit Br-PBPS geschützter Schaum (Schaum 2) für 30 min auf 180 °C erhitzt (Abbildung 33). Da die  $T_g$  des EPS überschritten ist, kollabiert der klassisch geschützte Schaum komplett. Beim Hybridschaum wird das EPS auch flüssig und benetzt die Oberfläche der Poren des Harzgerüsts, in dem es eingebettet ist. Dadurch wird im Brandfall ein Abtropfen verhindert. Ferner bleibt das Harzgerüst in Form.



**Abbildung 33:** a) links, flammgeschützter EPS Schaum (Schaum 2 mit BrPBPS); rechts, EPS Hybridmaterial (Schaum 4) bei Raumtemperatur; b) selber Bildausschnitt nach 180 °C für 30 min.

Die durchgeführten Untersuchungen in Kombination mit den Ergebnissen aus den Flammstutztests lassen darauf schließen, dass bei der Herstellung der Hybridschäume ein kontinuierliches duromeres Netzwerk ausgebildet wird. In diesem Netzwerk sind die EPS-*Beads* als Füllstoff eingebettet. Das duromere Netzwerk schützt das EPS im Brandfall und verhindert das brennende Abfallen von flüssigem EPS.

Ein weiteres Kriterium für Materialien, die zur Isolierung verwendet werden, ist die Wärmeleitfähigkeit. Hierzu wurden in vorherigen Arbeiten<sup>76</sup> Messungen an EPS-Schäumen, die mit ATH haltigem MF Harz beschichtet wurden, durchgeführt. Die Wärmeleitfähigkeit der Hybridschäume wurde mit der eines nicht flammgeschützten EPS Schaum verglichen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 gezeigt.

**Tabelle 8: Wärmeleitfähigkeit von Hybridschäumen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen.**

#	Zusammensetzung EPS : ATH : MF	Wärmeleitfähigkeit / $\text{mW}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$
1	EPS	34,8
22	50 : 30 : 30 *	35,1
23	50 : 40 : 40 *	36,0
24	50 : 50 : 40 *	36,7

\*Zusammensetzung in Masseanteilen

Die Wärmeleitfähigkeit der Hybridschäume ist gegenüber dem Schaum aus EPS leicht erhöht, jedoch in der gleichen Größenordnung. Die Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit hängt mit der Erhöhung des ATH- und MF-Gehalts zusammen. Beides sorgt dafür, dass letztendlich mehr bulk Material ins System eingebracht wird, wodurch die Anzahl der mit Luft gefüllten Poren erniedrigt wird. Dies führt zu einer Erhöhung der Wärmeleitfähigkeit des Systems.

Wie aus Tabelle 6 entnommen werden kann, ist die Dichte der Hybridschäume bis zu dreimal so groß wie die Dichte des reinen EPS Schaums. Da die geringe Masse des EPS ein Vorteil gegenüber anderen Schaummaterialien darstellt, ist diese höhere Dichte der Hybridmaterialien für sich betrachtet von Nachteil. Jedoch geht mit dieser ein stark verbessertes Flammstutzverhalten gegenüber der klassisch geschützten EPS-Schäume einher. Des Weiteren zeigt sich, dass der Einfluss auf die Wärmeleitfähigkeit des Materials gering ist und dass das Material auch bei Temperaturen, die oberhalb von  $T_g$  des EPS sind, durch das enthaltene Harzgerüst formstabil bleiben.

---

#### 4.1.3 Zusammenfassung der Untersuchungen flammgeschützter Polystyrolschäume

Es wurden zwei unterschiedliche Konzepte zum Flammschutz für Polystyrolschäume als mögliches Kernmaterial untersucht.

Im ersten Konzept wurde der Flammschutz durch das additive Einbringen von Flammschutzmitteln in EPS erreicht. Der in der Literatur beschriebene Synergismus zwischen Disulfiden und phosphorhaltigen Flammschutzmitteln in EPS, der sich im *Retreat*-Effekt äußert, wurde systematisch untersucht und weiterentwickelt. Mittels thermogravimetrischer Analyse konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass sich die Flammschutzmittel (Disulfid + phosphorhaltiges Flammschutzmittel) in einem gleichen Temperaturbereich zersetzen müssen, damit der *Retreat*-Effekt im Kleinbrennertest beobachtet wird. Während im Kleinbrennertest das Zurückziehen der Matrix aus dem Brandbereich essenziell für das Bestehen des Flammschutztests ist kann ein solches Verhalten bei cone kalorimetrischen Untersuchungen nicht beobachtet werden, da durch die Wärmeeinstrahlung die Verbrennung erzwungen wird. Das bedeutet, dass in dieser Arbeit die Abhängigkeit des Brandverhaltens additiv flammgeschützter EPS Schäume vom Brandszenario betrachtet wird. Cone kalorimetrische Untersuchungen zeigten, dass sich bei Zugabe der Flammschutzmittel der Brandprozess, als solcher, nicht wesentlich von dem des reinen EPS unterscheidet. Es kommt nach der Entzündung der Probe zu einem raschen Anstieg der HRR und einem schnellen Abbrennen der Probe. Jedoch konnte gezeigt werden, dass sowohl die hergestellten Formulierungen als auch das kommerziell verwendete bromhaltige Flammschutzmittel die Zeit zur Entzündung des Schaums und damit die Fluchtzeit in einem Brandfall deutlich erhöhen. Weiter zeigten die Untersuchungen, dass der Wert des PHRR abhängig von der gewählten Kombination an Disulfid und Phosphorspezies ist. Durch die Kombination von 5 wt-% pTD und 2 wt-% TPP konnte eine effektive Flammschutzformulierung erzeugt werden. Diese zeichnet sich im Vergleich zum kommerziellen bromhaltigen Flammschutzmittel durch eine höhere *tti*, eine niedrigere THR und TSP aus.

Da der *Retreat*-Effekt in einem Brandfall den Polymerabbau beschleunigt, tropfen Schäume, die auf diese Weise flammgeschützt sind, brennend ab. Aus diesem Grund wurde als weiteres Flammschutzkonzept für EPS-Schäume ein Flammschutzcoating untersucht. Dabei wurden die einzelnen *Beads* mit einem Harz beschichtet, welches bei der Formgebung ausgehärtet wurde. Der Harzkomponente wurden zudem anorganische Flammschutzmittel zugesetzt. Es konnte gezeigt werden, dass die EPS-*Beads* bei dieser Methode wie ein Füllstoff in einem dreidimensionalen Harznetzwerk vorliegen. Dieses sorgt für eine Formstabilität auch bei Temperaturen oberhalb der Glasübergangstemperatur. Weiterhin wird so ein brennendes Abtropfen des Schaums verhindert. Es wurden unterschiedliche Harze und anorganische Flammschutzmittel auf ihr Brandverhalten hin untersucht. Das Einführen eines duromeren Harzsystems als Beschichtung ändert das Brandverhalten der Schäume grundlegend: Statt einem schnellen Abbrennen des Schaums findet ein schwelender Brandprozess statt. Durch die Kombination von Phenolformaldehydharzen (PF und LPF) und Kaolinit oder ATH wurde das Maximum der Wärmefreisetzungsrate auf etwa ein Drittel im Vergleich zu den Schäumen mit BrPBPS reduziert. Auch die Rauchgasmenge konnte durch dieses Flammschutzkonzept deutlich erniedrigt werden. Messungen der



---

Wärmeleitfähigkeit haben gezeigt, dass diese sich durch dieses Coating mit Harzformulierungen nur in einem geringen Maße erhöht wird. Von Nachteil können in einem potenziellen Hybridmaterial ausschließlich die im Vergleich zu anderen EPS Materialien erhöhten Dichten sein, da das Kernmaterial eines Sandwichmaterials möglichst leicht sein sollte. Von Vorteil sind jedoch die erheblich verbesserte Formstabilität und die Hydrophilie der Oberflächen der Hybridschäume.

---

## 4.2 Ungesättigte Polyesterharzformulierungen

Für mögliche Deckschichten von Sandwichbauteilen kommen glasfaserverstärkte Formulierungen aus UP-Harz in Frage. Als Flammschutzmittel für UP-Harze werden häufig Aluminiumhydroxid (ATH) oder Ammoniumpolyphosphat (APP) eingesetzt.<sup>63</sup> Da der Anteil an ATH bzw. APP für einen ausreichenden Flammschutz in UP Harzen verhältnismäßig hoch sein muss, werden davon die Materialeigenschaften des ausgehärteten Kunststoffs negativ beeinflusst.<sup>41</sup> Eine Lösung, den Anteil an APP bzw. ATH zu reduzieren, ist die Zugabe von synergistisch wirkenden Flammschutzmitteln. In UP Harzen wurden Untersuchungen zum Synergismus zwischen APP und Aluminiumhypophosphit (AHP) sowie ATH und Aluminiumdiethylphosphinat (DEPAI) durchgeführt.<sup>77,78</sup> In dieser Arbeit wurden zunächst Flammschutzformulierungen basierend auf ATH untersucht. Dabei wurde insbesondere eruiert, wie die chemische Umgebung von phosphorhaltigen Flammschutzmitteln sich auf einen möglichen Synergismus mit ATH auswirkt. In früheren Arbeiten wurde ein Einfluss der spezifischen Oberfläche des anorganischen Flammschutzmittels auf das synergistische Brandverhalten in Epoxidharzen beobachtet.<sup>79</sup> Aus diesem Grund wurde überprüft, ob eine solche Abhängigkeit auch in diesem System vorliegt. Ferner wurden Untersuchungen durchgeführt, um den Grund für das geänderte Brandverhalten herauszufinden. Da die Formulierungen im Fall eines Sandwichbauteils als glasfaserverstärkte Lamine verwendet werden sollen, wurden ausgewählte Formulierungen auf ihre Viskosität hin untersucht. Die Viskosität ist ein wichtiger Parameter, da für die effiziente Herstellung von Formteilen, beispielsweise in der Pultrusion, die Fasergewebe möglichst schnell und gleichmäßig mit dem Harz beschichtet werden müssen. Außerdem wurden Handlamine dieser Verbindungen hergestellt und sowohl deren Brandverhalten als auch auf die Glasübergangstemperaturen bestimmt. Zusätzlich zu den Untersuchungen auf Basis von ATH wurden Formulierungen basierend auf APP mit anorganischen Flammschutzmitteln sowie mit Phosphinaten als potenzielle Synergisten getestet.

In Abbildung 34 sind die in den UP Harzformulierungen verwendeten phosphorhaltigen Flammschutzmittel gezeigt.

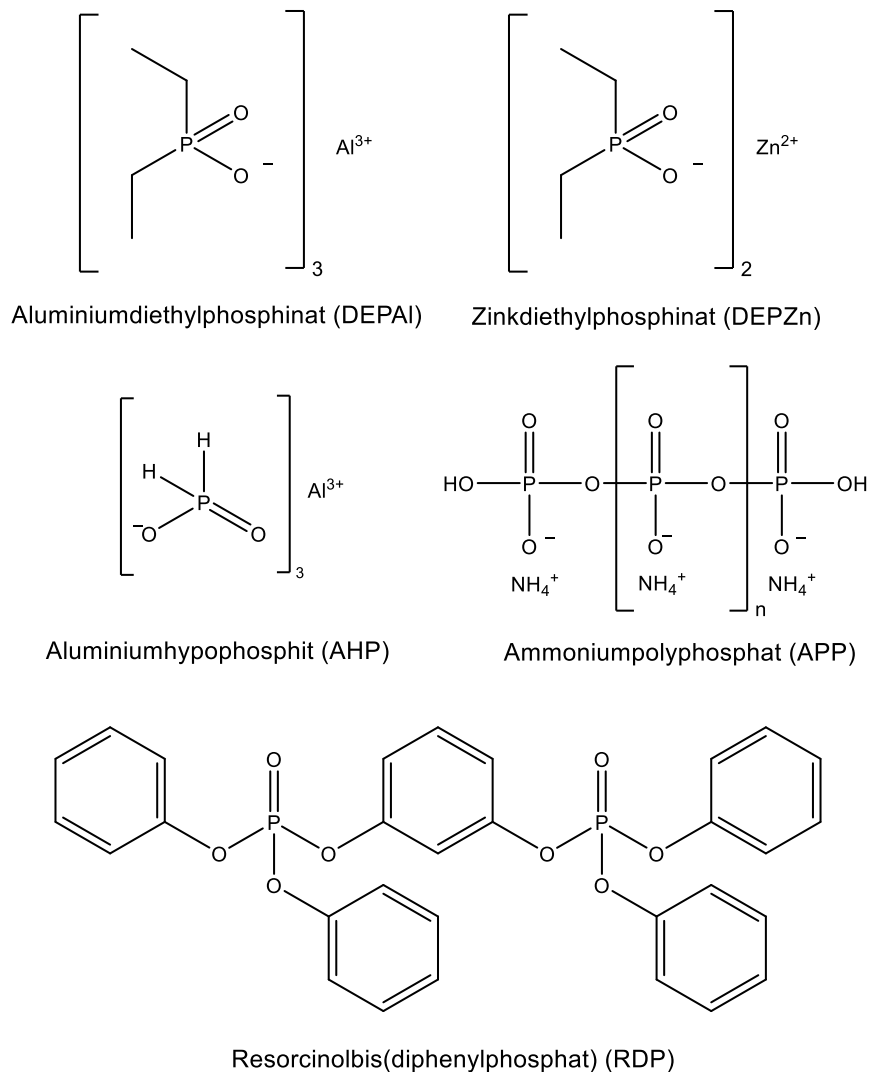
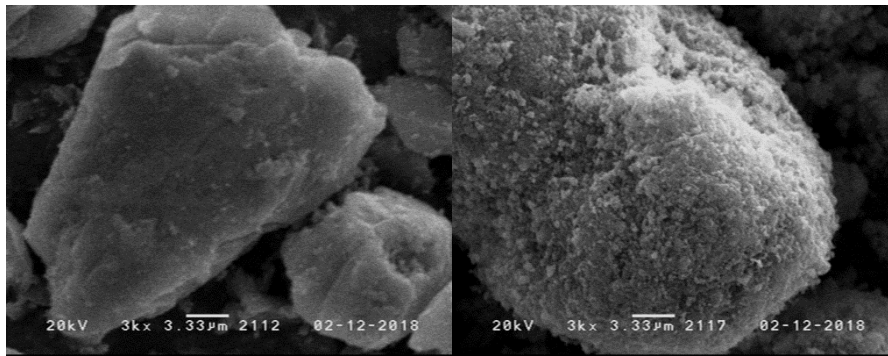


Abbildung 34: Strukturen der im UP Harz verwendeten phosphorhaltigen Flammschutzmittel.

#### 4.2.1 Flammschutzformulierungen basierend auf ATH

##### Brandverhalten

Die Entflammbarkeit unterschiedlicher UP-Harzformulierungen, die ATH und unterschiedliche phosphorhaltige Flammschutzmittel als mögliche Synergisten enthalten, wurde mittels UL-94 Vertikalbrandtest untersucht.<sup>80</sup> Ferner wurde der Einfluss der spezifischen Oberfläche des ATH auf die Entflammbarkeit des Materials untersucht. Dazu wurde eine kristalline ATH Type, die eine spezifische Oberfläche von  $4,5 \text{ m}^2/\text{g}$  aufweist, sowie eine amorphe Type mit einer spezifischen Oberfläche von  $300 \text{ m}^2/\text{g}$  verwendet. Abbildung 35 zeigt REM Aufnahmen einzelner Partikel der unterschiedlichen ATH Typen. Die zugehörigen Ergebnisse finden sich in Tabelle 9.



**Abbildung 35: REM Aufnahmen von ATH (4,5 m<sup>2</sup>/g) links und ATH (300 m<sup>2</sup>/g) rechts.**

Das reine UP-Harz ist leicht zu entzünden und erreicht dadurch im UL-94 Test keine Klassifizierung. Durch die Zugabe von ATH (4,5 m<sup>2</sup>/g) lässt sich eine V-0 Klassifizierung erreichen. Für einen ausreichenden Schutz wird jedoch ein hoher Gehalt (60 wt-%) benötigt, was einen negativen Effekt auf die physikalischen Eigenschaften des Materials hat.<sup>41</sup> Eine Zugabe von 40 wt-% an ATH (4,5 m<sup>2</sup>/g) zu dem UP-Harz erreicht nach UL-94 keine Klassifizierung. Eine Formulierung die 60 wt-% ATH (300 m<sup>2</sup>/g) enthält war nicht prozessierbar und wird aus diesem Grund im weiteren Verlauf nicht diskutiert. Um den benötigten ATH-Gehalt der Harzformulierung, bei gleichbleibender Flammenschutzperformance, zu erniedrigen wurden phosphorhaltige Flammenschutzmittel als potenzielle Synergisten zugegeben.

Die Menge an Flammenschutzmittel bei den Formulierungen, die ATH und phosphorhaltige Flammenschutzmittel enthalten haben, betrug 45 wt-%.

Die Harzformulierungen, die das ATH mit einer spezifischen Oberfläche von 4,5 m<sup>2</sup>/g enthalten, erreichen eine V-0 Klassifizierung, wenn 37 wt-% ATH und 8 wt-% AHP, DEPAI oder DEPZn eingearbeitet werden. Bei einem Tausch des Verhältnisses von ATH und dem phosphorhaltigen Flammenschutzmittel wird ausschließlich für die Formulierung, die AHP enthält, eine V-0 Klassifizierung erhalten. Wie anhand von REM Bildern (Abbildung 36) des ausgehärteten Harzes erkannt werden kann, ist der Grund dafür eine ungleichmäßige Verteilung der Flammenschutzmittel im ausgehärteten Harz.

Die Formulierungen, die RDP als potenziellen Synergisten enthalten, erreichen keine Klassifizierung im UL-94 Test.

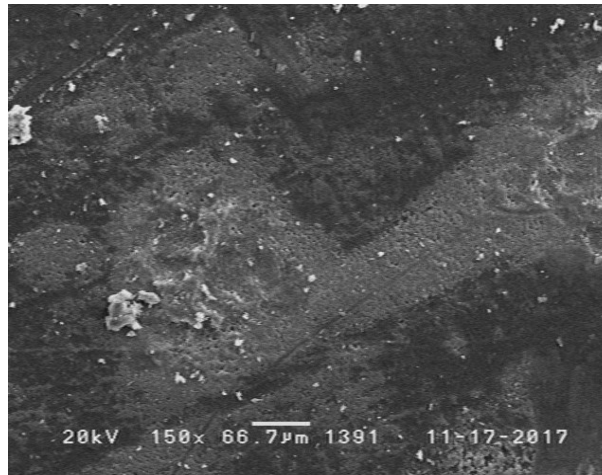


Abbildung 36: REM Aufnahme der ausgehärteten Formulierung mit 37% DEPZn und 8% ATH (4,5 m<sup>2</sup>/g).

Eine Formulierung mit 40 wt-% ATH mit einer spezifischen Oberfläche von 300 m<sup>2</sup>/g erreicht keine Klassifizierung im Kleinbrennertest. Es werden weiterhin keine V-0 Klassifizierung durch die Kombination dieses ATHs und phosphorhaltigen Flammschutzmitteln erhalten. Daraus lässt sich schließen, dass die spezifische Oberfläche des anorganischen Flammschutzmittels einen Einfluss auf den Synergismus der Flammschutzmittel im UP Harz hat. Ähnliche Resultate wurden bereits in Epoxidharzen mit Böhmit als anorganischem Flammschutzmittel gefunden.<sup>79</sup>

Tabelle 9: Ergebnisse des Kleinbrennertests nach UL 94.

#	Formulierung	Gemittelte Nachbrennzeiten $\frac{t_1+t_2}{2} / s$	UL-94 (3 mm)
1	UP	> 60	n.k. <sup>a</sup>
2	UP-60 % ATH (4.5 m <sup>2</sup> /g)	0	V-0
3	UP-40 % ATH (4.5 m <sup>2</sup> /g)	> 60	n.k. <sup>a</sup>
4	UP-40 % ATH (300 m <sup>2</sup> /g)	> 60	n.k. <sup>a</sup>
5	UP-37 % ATH (300 m <sup>2</sup> /g) 8% AHP	15,3	V-1
6	UP-37 % ATH (300 m <sup>2</sup> /g) 8% DEPZn	> 60	n.k. <sup>a</sup>
7	UP-37 % ATH (300 m <sup>2</sup> /g) 8% RDP	> 60	n.k. <sup>a</sup>
8	UP-37 % ATH (4.5 m <sup>2</sup> /g) 8% AHP	2,9	V-0
9	UP-37 % ATH (4.5 m <sup>2</sup> /g) 8% DEPZn	1,5	V-0
10	UP-37 % ATH (4.5 m <sup>2</sup> /g) 8% RDP	> 60	n.k. <sup>a</sup>
11	UP-37 % AHP 8 % ATH (4.5 m <sup>2</sup> /g)	5,7	V-0
12	UP-37 % DEPZn 8 % ATH (4.5 m <sup>2</sup> /g)	> 60	n.k. <sup>a</sup>
13	UP-37 % RDP 8 % ATH (4.5 m <sup>2</sup> /g)	> 60	n.k. <sup>a</sup>
14	UP – 60 % ATH (300m <sup>2</sup> /g)	Nicht prozessierbar	

<sup>a</sup> Keine Klassifizierung

Um diesen Einfluss der Oberfläche des anorganischen Flammschutzmittels auf das Brandverhalten weiter zu untersuchen, wurden *cone* kalorimetrische Untersuchungen an ausgewählten Formulierungen durchgeführt.

Die Kurven der Wärmefreisetzungsraten finden sich in Abbildung 37 und Abbildung 38, die zugehörigen relevanten Daten finden sich in Tabelle 10.

**Tabelle 10: Ergebnisse der *cone* kalorimetrischen Untersuchungen an UP Reinharz sowie der hergestellten flammgeschützten Formulierungen.**

#	Formulierung	PHRR / kW/m <sup>2</sup>	THR / MJ/m <sup>2</sup>	tti / s	TSP / m <sup>2</sup>
1	UP	825	131	24	84,9
2	UP-60 % ATH (4.5 m <sup>2</sup> /g)	170,3	80,5	76	23,5
3	UP-40 % ATH (4.5 m <sup>2</sup> /g)	336,8	121,7	55,3	34,6
4	UP-40 % ATH (300 m <sup>2</sup> /g)	270,3	104,1	60,5	40,4
5	UP-37 % ATH (300 m <sup>2</sup> /g) 8 % AHP	248,2	95,5	65,5	51,6
6	UP-37 % ATH (300 m <sup>2</sup> /g) 8 % DEPZn	264,6	103,8	55,5	54,5
7	UP-37 % ATH (300 m <sup>2</sup> /g) 8 % RDP	249,8	95,5	53	49,7
8	UP-37 % ATH (4.5 m <sup>2</sup> /g) 8 % AHP	254,4	92,2	58	34,1
9	UP-37 % ATH (4.5 m <sup>2</sup> /g) 8 % DEPZn	265,3	95,1	56,5	37,7
10	UP-37 % ATH (4.5 m <sup>2</sup> /g) 8 % RDP	241,3	93,1	49,5	54,3
14	UP – 60 % ATH (300m <sup>2</sup> /g)	Nicht prozessierbar			

Das UP Reinharz zeichnet sich bei den Messungen durch eine THR von 131 MJ/m<sup>2</sup> und einen hohen PHRR von etwa 825 kW/m<sup>2</sup> aus. Die HRR Kurve zeigt kurz nach der Entzündung der Probe eine Schulter und nach etwa 190 s einen stark ausgeprägten PHRR. Nach Erreichen des Maximums sinkt die Wärmefreisetzungsrate schnell bis zum Verlöschen der Probe. Durch die Einarbeitung des ATH als Flammenschutzmittel verändert sich der Verlauf der HRR Kurve grundlegend.

Die Kurven weisen zwei Maxima auf. Das erste Maximum tritt kurz nach Entzündung der Probe auf. Anschließend sinkt die Wärmefreisetzungsrate leicht ab, was für die Ausbildung einer schützenden Schicht spricht. Im späteren Kurvenverlauf steigt die Wärmefreisetzung erneut an, so dass der PHRR erreicht wird. Nach Erreichen des Maximums sinkt die Wärmefreisetzungsrate langsam, bis zum Erlöschen der Probe. Alle ATH-haltigen Proben zeigen im *Cone*-Kalorimeter das geänderte Verhalten die Wärmefreisetzung betreffend. Wie zu erwarten war, sorgt die Zugabe von ATH zur Absenkung des PHRR.

Der PHRR wurde durch die Zugabe von 40 wt-% des ATHs mit einer spezifischen Oberfläche von 4,5 m<sup>2</sup>/g von 825 kW/m<sup>2</sup> auf 337 kW/m<sup>2</sup>, was einer Reduzierung um 60 % entspricht herabgesetzt. Wird der ATH-Gehalt auf 60 wt-% erhöht findet eine weitere Erniedrigung des PHRR auf 170 kW/m<sup>2</sup> statt. Trotz der drastischen Erniedrigung des PHRR ist die THR der Formulierung mit 40 wt-% ATH (4,5 m<sup>2</sup>/g) mit 122 MJ/m<sup>2</sup> gegenüber dem Reinharz nur um etwa 7 % erniedrigt. Grund dafür ist die deutlich erhöhte Brandzeit der Proben. Die THR für die Formulierung mit 60 wt-% ATH (4,5 m<sup>2</sup>/g) liegt bei 80 MJ/m<sup>2</sup>. Durch die Erhöhung des ATH-Gehalts wird auch die tti verzögert. So ist diese für die Probe mit 60 wt-% ATH (4,5 m<sup>2</sup>/g) um 52 s verzögert zu der Probe, die kein Flammenschutzmittel enthält.

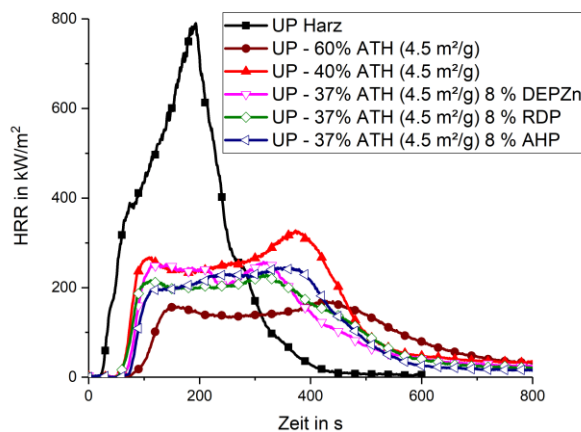
Grund hierfür ist die Wasserfreisetzung des ATHs, die dafür sorgt, dass erst nach längerer Bestrahlung der Probe ein zündfähiges Gemisch in der Gasphase entsteht.

Die Formulierung, die 40 wt-% ATH (300 m<sup>2</sup>/g) enthält, zeigt in den *cone* kalorimetrischen Untersuchungen eine Erniedrigung des PHRR und der THR von 377 kW/m<sup>2</sup> auf 270 kW/m<sup>2</sup> und von 122 MJ/m<sup>2</sup> auf 104 MJ/m<sup>2</sup> im Vergleich zur Probe mit demselben ATH-Gehalt der anderen Type (4,5 m<sup>2</sup>/g). Dieses Ergebnis entspricht den Erwartungen, da die höhere Oberfläche des Materials auch zu einer größeren Oberfläche an Aluminiumoxid führt. Dieses wirkt wie eine Schutzschicht, welches unterliegendes Polymer schützt.

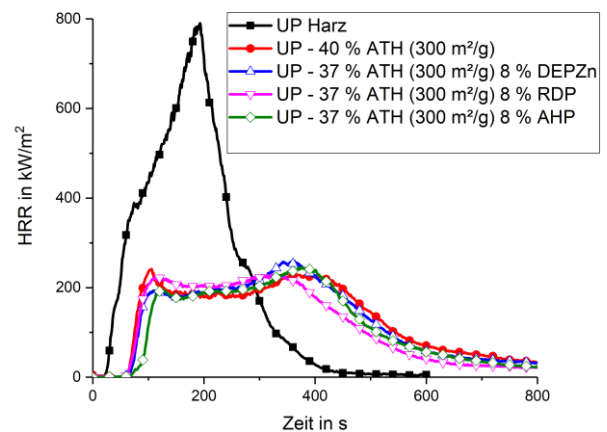
Die UP-Harzformulierungen, die 37 wt-% ATH (4,5 m<sup>2</sup>/g) und 8 wt-% der phosphorhaltigen Flammschutzmittel enthalten (Formulierung 8-10), weisen gegenüber der Probe mit 40 wt-% ATH (4,5 m<sup>2</sup>/g) eine Reduzierung des PHRR sowie des THR von bis zu 25 % bzw. 24 % auf. Diese Erniedrigung ist stärker ausgeprägt als die durch die Erhöhung der Oberfläche des ATHs erzielte. Daher wird eine synergistische Wirkung zwischen ATH (4,5 m<sup>2</sup>/g) und AHP, DEPZn bzw. RDP angenommen.

Im Gegensatz dazu zeigt sich durch eine Zugabe von 8 wt-% AHP, DEPZn oder RPD und 37 wt-% ATH (300 m<sup>2</sup>/g) keine weitere Reduzierung des PHRR oder der THR. Das bedeutet, dass die Prozesse, die für einen Synergismus zwischen ATH und den phosphorhaltigen Flammschutzmitteln sorgen, durch die spezifische Oberfläche des ATH beeinflusst werden.

Die Proben, die 8 wt-% AHP oder DEPZn in Kombination mit dem ATH (4,5 m<sup>2</sup>/g) enthalten, zeigten in den *cone* kalorimetrischen Untersuchungen eine gesamte Rauchgasentwicklung (TSP), die um 17 m<sup>2</sup> niedriger war als für die Proben mit ATH (300 m<sup>2</sup>/g) und den gleichen phosphorhaltigen Flammschutzmitteln (Tabelle 10). Die TSP dieser Formulierungen ist in dergleichen Größenordnung wie für die Formulierung die 40 wt-% ATH (4,5 m<sup>2</sup>/g) enthält.



**Abbildung 37:** Kurve der Wärmefreisetzungsrate des UP Harzes, sowie der Formulierungen, die ATH (4,5 m<sup>2</sup>/g) enthalten.



**Abbildung 38:** Kurve der Wärmefreisetzungsrate des UP Harzes, sowie der Formulierungen, die ATH (300 m<sup>2</sup>/g) enthalten.

---

## Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die reinen Flammenschutzmittel und die unterschiedlichen Formulierungen wurden mittels TGA unter Stickstoffatmosphäre untersucht. Die zugehörigen Kurven sind in Abbildung 38 und

Abbildung 40 und 41 dargestellt.

Für beide ATH Typen findet die thermische Zersetzung in einem Zersetzungsschritt zwischen 200 °C und 300 °C statt. Das ATH mit einer spezifischen Oberfläche von 300 m<sup>2</sup>/g fängt bei einer Temperatur von 235 °C (T<sub>5%</sub>) an sich zu zersetzen, während das ATH mit 4,5 m<sup>2</sup>/g erst bei einer Temperatur von 251 °C einen Masseverlust von 5 % aufweist.

Bei beiden ATH-Typen werden Rückstände von 66 % der ursprünglichen Masse erhalten. Dieser Wert stimmt mit der Dehydratisierung von ATH unter Bildung von Aluminiumoxid überein. Die maximale Zersetzungsrate ist für das ATH (4,5 m<sup>2</sup>/g) bei 287 °C und für die andere ATH Type bei 261 °C erreicht.

Die thermische Zersetzung von AHP weist in der TGA Kurve zwei Stufen auf. Die erste findet bei Temperaturen zwischen 200 °C und 300 °C statt, während die zweite zwischen 350 °C und 400 °C stattfindet. Der erhaltene Rückstand entspricht 70 % der eingewogenen Masse. Während des ersten Zersetzungsschritts werden sowohl Aluminiumhydrogenphosphat als auch Monophosphan erzeugt. Das Aluminiumhydrogenphosphat wiederum zersetzt sich während des zweiten Zersetzungsschritts zu Aluminiumpyrophosphat und Aluminiumphosphat unter Abspaltung von Wasser.<sup>81,82</sup>

Die thermische Zersetzung von DEPZn findet in zwei Schritten zwischen 350 °C und 440 °C sowie 440 °C und 550 °C statt. Bei 700 °C wird ein Rückstand von 70 % der Ausgangsmasse erhalten. In beiden Zersetzungsschritten werden Phosphonsäure, Phosphinatsalze und Ethen gebildet.<sup>83</sup>

RDP zersetzt sich in einem einzigen Schritt zwischen 290 °C und 500 °C. Es hinterlässt in der TGA einen geringen Rückstand von 2,4 wt-%. Während der Zersetzung wird Phosphorsäure durch hydrolytische Spaltung der P-O Bindung gebildet. Diese entstehende Phosphorsäure reagiert in einem nächsten Schritt mit OH-Gruppen des Matrixmaterials, wodurch ein schützendes Netzwerk gebildet wird.<sup>84</sup>

Die thermische Zersetzung der flammgeschützten UP Harzformulierungen und des UP Reinharzes wurde mittels TGA untersucht. Die entsprechenden TGA Kurven sind in den

Abbildung 40-41 zu finden. Die zugehörigen Daten sind in Tabelle 11 zusammengefasst. In Stickstoffatmosphäre findet die thermische Zersetzung des Reinharzes in einem Schritt zwischen 250 °C und 450 °C statt. Diese Zersetzung entspricht der Zersetzung der Polyesterketten sowie des Polystyrols.<sup>77</sup> Bei 700°C wird ein kleiner Rückstand von 2,6 % der Ausgangsmasse erhalten.

Die Zugabe von ATH führte zu einer Erhöhung des erhaltenen Rückstands, durch die Bildung von Aluminiumhydroxid. Dieser ist für die Formulierung mit 60 wt-% ATH (4.5 m<sup>2</sup>/g) 39,6 % der Ausgangsmasse und



---

für die Proben, die 40 wt-% ATH ( $4.5 \text{ m}^2/\text{g}$  und  $300 \text{ m}^2/\text{g}$ ) beinhalten, etwa 30 wt-% der Ausgangsmasse. Diese Ergebnisse stimmen mit der Bildung von Aluminiumoxid überein.

Die Formulierungen, die 8 wt-% AHP und 37 wt-% ATH mit einer spezifischen Oberfläche von  $4,5 \text{ m}^2/\text{g}$  (Formulierung 5) bzw.  $300 \text{ m}^2/\text{g}$  (Formulierung 8) enthalten, erzeugen einen Rückstand von 32,2 wt-% bzw. 37 wt-%. Grund für die Erhöhung des Rückstandes im Vergleich zu den Proben mit 40 wt-% ATH liegt in der Bildung von Aluminiumphosphat während der Zersetzung von AHP begründet.<sup>81,82</sup> Formulierung 5 weist eine weitere Zersetzung zwischen  $450^\circ\text{C}$  und  $600^\circ\text{C}$  auf, die bei Formulierung 8 nicht stattfindet. Aus diesem Grund wird angenommen, dass bei der Kombination von ATH ( $4.5 \text{ m}^2$ ) und AHP in diesem Temperaturbereich flüchtige Spezies entstehen. Der erhaltene Rückstand für die Probe mit getauschten ATH und AHP Verhältnis ist 40 % der Ausgangsmasse.

Für die Formulierungen, die 8 wt-% DEPZn und 37 wt-% ATH mit  $4.5 \text{ m}^2/\text{g}$  oder  $300 \text{ m}^2/\text{g}$  enthalten (Formulierung 6 und 9), ist die Menge an erhaltenem Rückstand etwa so viel wie für die Formulierungen die 40 wt-% ATH (Formulierungen 3 und 4) enthalten, was zu der Schlussfolgerung führt, dass der Großteil des Rückstands Aluminiumoxid ist. Für die Formulierung 6 kann wie schon für Formulierung 5 eine zweite Zersetzungsstufe erkannt werden, was zu der Annahme führt, dass zwischen  $500^\circ\text{C}$  und  $650^\circ\text{C}$  eine Gasphasenaktivität auftritt. Die Formulierung UP/8 wt-% ATH ( $4.5 \text{ m}^2/\text{g}$ )/37 wt-% DEPZn bildet einen Rückstand von 17,3 wt-%. Dies entspricht der Summe der Rückstände der eingesetzten Flammschutzmittel.

Die Formulierungen, die 8 wt-% RDP als phosphorhaltiges Flammschutzmittel enthalten, zeigen in der TGA gleiches Zersetzungsverhalten. Das bedeutet, dass hier die Zersetzung des Materials unabhängig von der spezifischen Oberfläche des ATHs ist. Mit einem Rückstand von etwa 26 % für beide Formulierungen ist dieser niedriger als bei den jeweiligen Formulierungen die ausschließlich 40 wt-% ATH enthalten. Die TGA Kurven weisen zwei Stufen auf. Es kann angenommen werden, dass während des zweiten Zersetzungsschritts flüchtige Zersetzungsprodukte durch die Zersetzung des RDP entstehen. Diese reißen wiederum etwas von dem entstandenen Aluminiumoxid, das im ersten Schritt gebildet wurde, mit sich, so dass weniger Rückstand als erwartet erhalten wird.

Werden 37 wt-% und 8 wt-% ATH ( $4,5 \text{ m}^2/\text{g}$ ) eingesetzt zeigt die TGA Kurve eine Zersetzungsstufe. Ein Rückstand von 15 % wird erhalten. Aufgrund der Bildung von Aluminiumphosphat wird mehr Rückstand erhalten als die Summe der Rückstände der einzelnen Flammschutzmittel.<sup>21</sup>

Die Ergebnisse der TGA Messungen zeigen, dass sich das Zersetzungsverhalten der Formulierungen durch die Erhöhung der spezifischen Oberfläche des ATHs verändern kann. Werden ATH ( $4,5 \text{ m}^2/\text{g}$ ) und phosphorhaltige Flammschutzmittel, die eine kohlenstoff- bzw. wasserstoffreiche Umgebung am Phosphor aufweisen, als Synergisten eingesetzt, zeigen die zugehörigen TGA Kurven einen zweiten Zersetzungsschritt, der nicht bei Verwendung der kristallinen ATH Type zu beobachten ist. Diese zweite Zersetzung deutet eine mögliche

Gasphasenaktivität dieser Formulierungen an. Im Gegensatz dazu wird bei Formulierungen, die ATH (300 m<sup>2</sup>/g) enthalten, ein einziger Zersetzungsschritt beobachtet. Dieses unterschiedliche Zersetzungsverhalten begründet die unterschiedlichen Ergebnisse im Kleinbrennertest.

Die Kombination einer phosphorhaltigen Verbindung mit einer sauerstoffreichen Umgebung des Phosphors (RDP) mit ATH zeigt keine Abhängigkeit von der Oberfläche des ATHs.

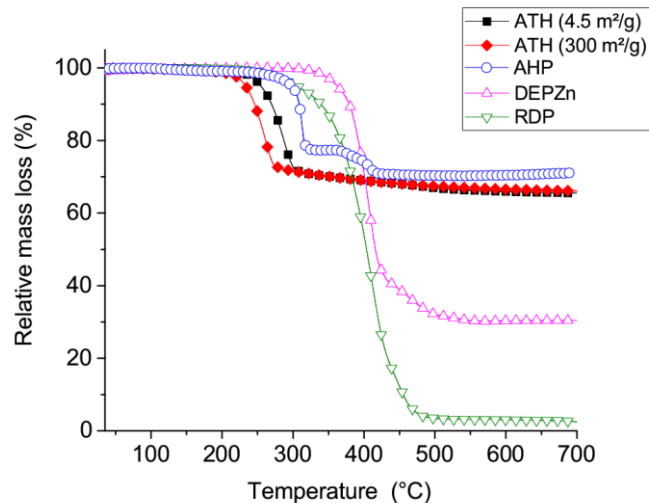


Abbildung 39: TGA Kurven der verwendeten Flammenschutzmittel unter Stickstoffatmosphäre.

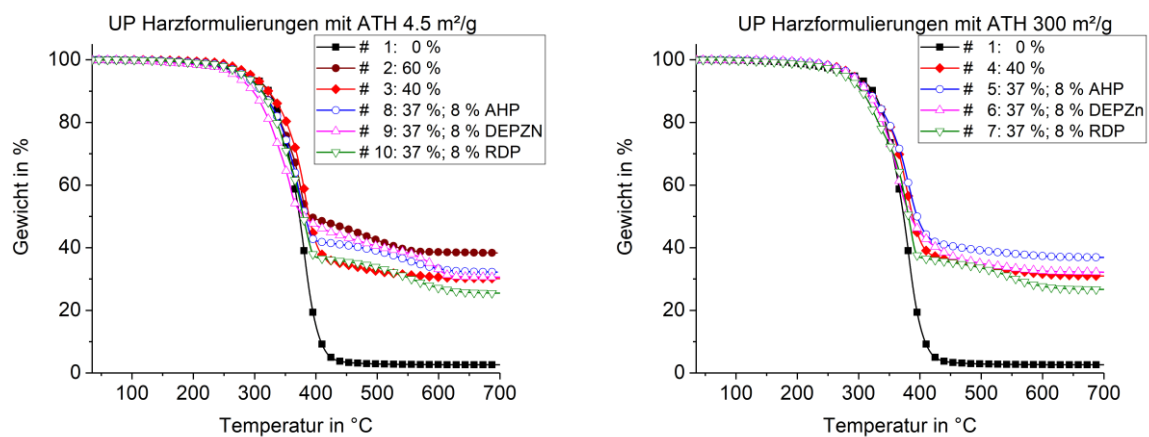


Abbildung 40: TGA Kurven unter Stickstoffatmosphäre für UP, UP + 60 % ATH (4,5 m<sup>2</sup>/g) UP+ 40 % ATH (4,5 m<sup>2</sup>/g) und die Formulierungen mit 37 % ATH (4,5 m<sup>2</sup>/g) und 8% FSM (links); UP, UP + 40 % ATH (300 m<sup>2</sup>/g) und die Formulierungen mit 37 % (300 m<sup>2</sup>/g) ATH und 8% FSM (rechts).

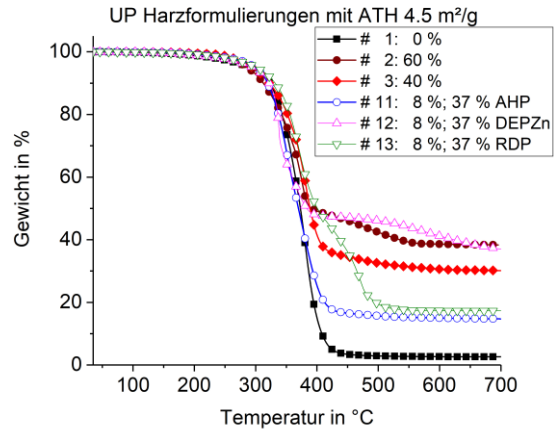


Abbildung 41: TGA Kurven unter Stickstoffatmosphäre für UP, UP + 60 % ATH (4,5 m<sup>2</sup>/g) UP+ 40 % ATH (4,5 m<sup>2</sup>/g) und die Formulierungen mit 8 % ATH (4,5 m<sup>2</sup>/g) und 37 % FSM.

Tabelle 11: TGA Daten unter Stickstoffatmosphäre für die UP Harzformulierungen basierend auf ATH.

#	Formulierung	T <sub>5 %</sub> / °C	T <sub>1max</sub>   T <sub>2max</sub> / °C	Y <sub>c</sub> <sup>b</sup> / %
1	UP	291,0	381,9	2,6
2	UP-60 % ATH (4.5 m <sup>2</sup> /g)	286,1	375,3	40,6
3	UP-40 % ATH (4.5 m <sup>2</sup> /g)	284,1	382,4	30,1
4	UP-40 % ATH (300 m <sup>2</sup> /g)	290,7	375,3	31,0
5	UP-37 % ATH (300 m <sup>2</sup> /g) 8 % AHP	290,5	378,6	37,0
6	UP-37 % ATH (300 m <sup>2</sup> /g) 8 % DEPZn	287,9	364,7	32,2
7	UP-37 % ATH (300 m <sup>2</sup> /g) 8 % RDP	277,6	384,9 / 550,8	26,7
8	UP-37 % ATH (4.5 m <sup>2</sup> /g) 8 % AHP	267,0	369,2 / 548,2	32,2
9	UP-37 % ATH (4.5 m <sup>2</sup> /g) 8 % DEPZn	268,9	358,3 / 599,3	30,7
10	UP-37 % ATH (4.5 m <sup>2</sup> /g) 8 % RDP	282,7	375,3 / 556,2	25,5
11	UP-37 % AHP 8 % ATH (4.5 m <sup>2</sup> /g)	311,5	346,9 / 577,4	39,8
12	UP-37 % DEPZn 8 % ATH (4.5 m <sup>2</sup> /g)	300,7	371,9 / 471,3	17,3
13	UP-37 % RDP 8 % ATH (4.5 m <sup>2</sup> /g)	298,8	351,0	14,7

b: Rückstand bei 700°C

## Morphologie der Rückstände

Die Oberfläche der Rückstände, die bei den *cone* kalorimetrischen Untersuchungen erhalten wurden, wurden mittels REM untersucht. Die REM Bilder der Formulierungen 2 sowie 5-10 sind in Abbildung 42 gezeigt. Die Rückstände des Reinharzes (Formulierung 1) sowie der Proben mit 40 wt-% ATH (Formulierung 3 und 4) die erhalten wurden, waren nicht formstabil, weshalb keine REM Aufnahmen dieser angefertigt wurden.

Der Rückstand der Probe, die 60 wt-% ATH (4.5 m<sup>2</sup>/g) (Formulierung 2) weist eine gleichmäßige, aber fragile Oberfläche auf. Diese kommt durch viele kleine Löcher, die durch die Freisetzung von Wasser durch das ATH entstehen, zustande (Abbildung 42 a).

Im Vergleich dazu sind die erhaltenen Rückstände der Formulierungen mit 37 wt-% kristallines ATH (4.5 m<sup>2</sup>/g) und 8 wt-% AHP bzw. DEPZn (Formulierungen 8 und 9) stabiler und fester. Der Rückstand von Formulierung 8

---

weist eine raue Oberfläche, die einige Löcher enthält, auf (Abbildung 42 b). Währenddessen ist die Oberfläche des Rückstands von Probe 9 glatt. Es sind auf der Oberfläche nur wenige, größere Löcher zu erkennen. (Abbildung 42 d) Die Entstehung der Löcher kann durch die Gasphasenaktivität des AHP bzw. DEPZn und der Bildung von Wasser durch das ATH erklärt werden. Der Rückstand der Formulierung, die 8 wt-% RDP und 37 wt-% ATH ( $4,5 \text{ m}^2/\text{g}$ ) enthielt (Formulierung 10), ist brüchig und besitzt eine raue Oberfläche (Abbildung 42 f). Alle Proben, die ATH mit einer spezifischen Oberfläche von  $300 \text{ m}^2/\text{g}$  enthielten, bildeten während des Brennens fragile Rückstände aus. Grund dafür ist die hohe Porosität dieser.

Die Rückstände der Proben, die 37 wt-% amorphes ATH ( $300 \text{ m}^2/\text{g}$ ) und 8 wt-% AHP (Formulierung 5) enthielten, weisen eine gleichmäßige Oberfläche mit vielen Rissen auf (Abbildung 42 c), während die Proben mit 8 wt-% DEPZn oder RDP und dem gleichen ATH (Formulierung 6 und 7) Rückstände mit einer rauen Oberfläche ohne Risse oder Löcher bildeten. Obwohl die Proben 5 und 6 auch gasphasenaktive Flammenschutzmittel enthalten haben, bildeten diese beim Brand keine Löcher durch flüchtige Abbauprodukte aus.

Die Ergebnisse zeigen, dass sowohl die spezifische Oberfläche des ATHs als auch die chemische Umgebung des Phosphors einen Einfluss auf den Rückstand, der im Brandfall gebildet wird und dessen Morphologie haben. Eine Kombination von ATH ( $4,5 \text{ m}^2/\text{g}$ ) und einem phosphorhaltigen Flammenschutzmittel mit einer wasserstoff- bzw. kohlenstoffreichen Umgebung am Phosphor erzeugt einen stabilen, festen Rückstand, während bei Formulierungen, die ATH ( $300 \text{ m}^2/\text{g}$ ) enthalten, ein brüchiger Rückstand gebildet wird. Eine Kombination aus ATH und phosphorhaltigen Flammenschutzmittel mit einer sauerstoffreichen Umgebung (RDP) bildet im Brandfall, unabhängig von der Oberfläche des ATHs, einen brüchigen Rückstand aus.

Wie literaturbekannt, ist für den Schutz des Substrats eine stabile Schutzschicht vonnöten, um den Wärmetransfer zwischen Substrat und Flamme effektiv zu hindern.<sup>77</sup> Ausschließlich die synergistischen Formulierungen, die im Brand eine stabile und geschlossene Schicht ausgebildet haben, erreichten auch im Kleinbrennertest eine V-0 Klassifizierung.

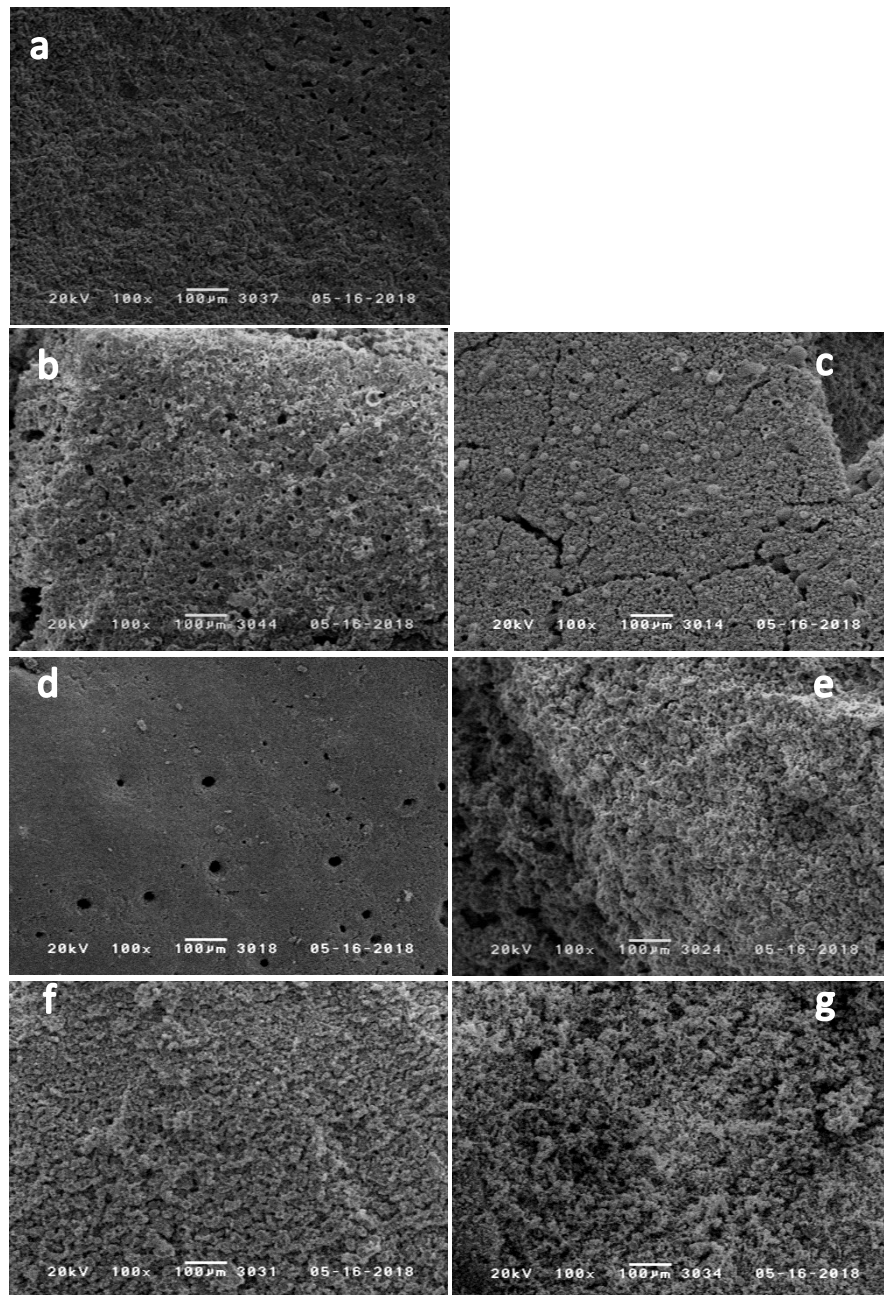


Abbildung 42: REM Aufnahmen der Rückstände nach der *Cone*-Kalorimetrie: UP/60% ATH (4.5 m<sup>2</sup>/g) (a), UP/ATH (4.5 m<sup>2</sup>/g)/AHP (b), UP/ATH (300 m<sup>2</sup>/g)/AHP (c), UP/ATH (4.5 m<sup>2</sup>/g)/DEPZn (d), UP/ATH (300 m<sup>2</sup>/g)/DEPZn (e), UP/ATH (4.5 m<sup>2</sup>/g)/RDP (f), UP/ATH(300 m<sup>2</sup>/g)/RDP (g)

---

#### 4.2.2 Glasfaserverstärkte Lamine

Die ATH basierten Flammenschutzformulierungen, die in den vorherigen Brandschutztests sehr gute Ergebnisse zeigten, wurden verwendet, um glasfaserverstärkte Handlamine herzustellen (Tabelle 9). Diese wurden mittels Kleinbrennertests auf ihre Entflammbarkeit hin untersucht. Weiterhin wurde mithilfe der DMTA untersucht, wie sich die Reduzierung des ATH-Gehalts auf die Glasübergangstemperatur auswirkt. Die  $T_g$  ist für polymerbasierte Werkstoffe eine wichtige Größe, weil sich über sie eine Aussage über die Wärmeformbeständigkeit des Materials treffen lässt. Zusätzlich wurde die Viskosität der Harzformulierungen mithilfe eines Platte-Platte-Rheometers ermittelt. Die Viskosität ist ein wichtiger Parameter für die Verarbeitbarkeit, so lassen sich beispielsweise bei niedrigerer Viskosität Fasern oder Gewebe schneller und gleichmäßiger benetzen, was zu einer kürzeren Taktung und damit Erhöhung der Ökonomie von technischen Arbeitsprozessen führt.

#### Brandverhalten

Die UL-94 Ergebnisse der glasfaserverstärkten UP-Harzformulierungen (Tabelle 12) zeigen, dass das Einbringen der Glasfasern einen Einfluss auf das Brandverhalten hat. Zwar erreichen die verwendeten Formulierungen weiterhin eine V-0 Klassifizierung; die Nachbrennzeiten dieser Proben sind jedoch im Vergleich zu den unverstärkten Proben erhöht. Die Ergebnisse der unverstärkten Proben sind noch einmal in Tabelle 12 gezeigt. Zusätzlich zu den Proben mit 8 wt-% phosphorhaltigem Flammenschutzmittel wurden sowohl glasfaserverstärkte als auch unverstärkte Proben mit 6 wt-% phosphorhaltigem Flammenschutzmittel und 39 wt-% ATH ( $4,5 \text{ m}^2/\text{g}$ ) getestet. Dabei ist zu sehen, dass die Formulierungen die 6 wt-% DEPZn bzw. DEPAI enthalten, als glasfaserverstärktes Laminat höhere Brennzeiten aufweisen als das Reinharz.

Grund für die erhöhten Brandzeiten ist das durch das Einbringen der Glasfasern erhöhte Oberfläche zu Volumen Verhältnis. Die Glasfasern wirken wie ein Docht, der leicht entflammbare Fragmente, die durch die Hitzeeinwirkung der Flamme entstehen, an die Oberfläche transportiert, wo sie wiederum als Treibstoff für diese dienen.



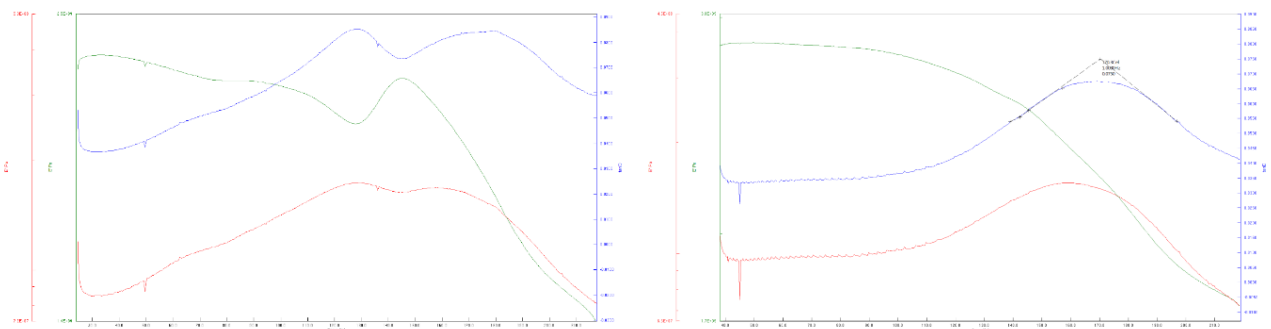
**Tabelle 12: UL-94 Ergebnisse für Glasfaserverstärkte UP-Harzformulierungen.**

Formulierung	GFK / Bulk	gemittelte Nachbrennzeit $\frac{t_1+t_2}{2}$ /s	Klassifizierung
UP-60 % ATH (4,5m <sup>2</sup> /g)	GFK	0,3	V-0
UP-40 % ATH (4,5m <sup>2</sup> /g)	GFK	> 60	n.k.
UP-39 % ATH(4,5m <sup>2</sup> /g) + 6 % AHP	GFK	> 60	n.k.
UP-37 % ATH(4,5m <sup>2</sup> /g) + 8 % AHP	GFK	7,6	V-0
UP-39 % ATH(4,5m <sup>2</sup> /g) + 6 % DEPZn	GFK	7,6	V-1
UP-37 % ATH (4,5m <sup>2</sup> /g) + 8 % DEPZn	GFK	4,0	V-0
UP-39 % ATH (4,5m <sup>2</sup> /g) + 6 % DEPAI	GFK	53,4	n.k.
UP-37 % ATH (4,5m <sup>2</sup> /g) + 8 % DEPAI	GFK	0	V-0
UP-39 % ATH (4,5m <sup>2</sup> /g) + 6 % AHP	Bulk	> 60	n.k.
UP-39 % ATH (4,5m <sup>2</sup> /g) + 6 % DEPZn	Bulk	1	V-0
UP-39 % ATH (4,5m <sup>2</sup> /g) + 6 % DEPAI	Bulk	2,24	V-0

## DMTA

Neben den Brandeigenschaften ist die Glasübergangstemperatur  $T_g$  eine wichtige Größe für polymere Werkstoffe. Zur Bestimmung der Glasübergangstemperaturen der hergestellten Handlamine wurden dynamisch-mechanische Analysen durchgeführt. Die Glasübergangstemperatur wurde dabei aus dem Maximum der  $\tan(\delta)$  Kurve ermittelt. In Abbildung 43 ist beispielhaft das Thermogramm eines Laminats vor und nach einem Temperschnitt gezeigt. Es fällt auf, dass die  $\tan(\delta)$  Kurve im Fall der ungetemperten Probe zwei Maxima aufzeigt. Das ist ein Indiz dafür, dass die Härtung nach fünf Minuten bei 120°C in der Presse nicht vollständig ist. Durch einen Temperschnitt, das bedeutet durch die Lagerung der Probe bei 120 °C für eine Stunde, wurde die Aushärtung vervollständigt und das Thermogramm der Probe weist ausschließlich ein Maximum auf. Aus diesem Grund wurden hergestellten Lamine bei 120°C nachgetempert. In

Tabelle 13 sind die ermittelten Glasübergangstemperaturen für die hergestellten Lamine gezeigt. Das Thermogramm der nachgetemperten Probe weist nur einen Glasübergang auf.



**Abbildung 43: DMTA-Kurve mit Speicher- und Verlustanteil ( $E'$  und  $E''$ ) des E-Moduls und des Dämpfungsfaktors ( $\tan(\delta)$ ) in Abhängigkeit der Temperatur von einer nicht getemperten Probe (links) und einer getemperten Probe (rechts).**

Durch die Reduzierung des ATH-Gehalts lässt sich die Glasübergangstemperatur der Lamine erhöhen. Eine Erniedrigung des ATH-Gehalts auf 40 wt-% sorgt dafür, dass die  $T_g$  um 4 °C gesteigert wird. Das liegt daran, dass durch den niedrigeren Füllstoffgehalt die Vernetzungsdichte im ausgehärteten Material erhöht ist. Werden 8 wt-% des DEPAI bzw. DEPZn in das System eingefügt, werden gleiche Werte für die  $T_g$  wie für die Formulierung mit 40 wt-% ATH erhalten. Das bedeutet, dass für die synergistischen Mischungen nicht nur die gleichen Klassifizierungen im UL-94 Test erhalten werden, wie für die Formulierungen mit 60 wt-% ATH, sondern dass auch die  $T_g$  durch eine Erniedrigung des ATH-Gehalts erhöht wird.

**Tabelle 13: Glasübergangstemperaturen der glasfaserverstärkten UP-Harzformulierungen, ermittelt aus der Dämpfungskurve der dynamisch mechanischen Analyse.**

Formulierung	$T_{g(tan\delta)}$ / °C
60 % ATH (4,5m <sup>2</sup> /g)	164,5
40 % ATH (4,5m <sup>2</sup> /g)	168,3
39 % ATH(4,5m <sup>2</sup> /g) + 6 % AHP	167,7
37 % ATH(4,5m <sup>2</sup> /g) + 8 % AHP	165,5
39 % ATH(4,5m <sup>2</sup> /g) + 6 % DEPZn	170,3
37 % ATH (4,5m <sup>2</sup> /g) + 8 % DEPZn	168,3
39 % ATH (4,5m <sup>2</sup> /g) + 6 % DEPAI	170,0
37 % ATH (4,5m <sup>2</sup> /g) + 8 % DEPAI	168,3

## Rheologie

Es wurden rheologische Untersuchungen an den für das Handlaminieren verwendeten Harzformulierungen durchgeführt. Die Viskositäten der Formulierungen sind in Abbildung 44 dargestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass die Reduzierung des ATH-Gehalts zu einer deutlichen Reduzierung der Viskosität führt. Für die Formulierung mit 60 wt-% liegt die Viskosität bei 8,2 Pas. Durch die Reduzierung des ATH-Gehalts auf 40 wt-% wird diese auf etwa 1,75 Pas reduziert. Die Formulierungen, die neben ATH die phosphorhaltigen Flammenschutzmittel enthalten, weisen eine Viskosität zwischen denen der Formulierungen mit unterschiedlichen Anteilen an ATH auf. Für die Formulierungen, die eine V-0 Klassifizierung als glasfaserverstärkte Lamine erhalten haben, liegen die Werte zwischen 4 Pas und 5,5 Pas. Das bedeutet, dass durch Zugabe synergistisch wirkender Flammenschutzmittel, bei gleicher Flammenschutzperformance, die Viskosität um bis zu 50 % reduziert wird. Eine solche Reduzierung der Viskosität sorgt für kürzere Taktzeiten bei Verarbeitungsprozessen wie bspw. der Pultrusion. Durch die geringere Viskosität kann das Fasergewebe schneller und auch gleichmäßiger beschichtet werden.



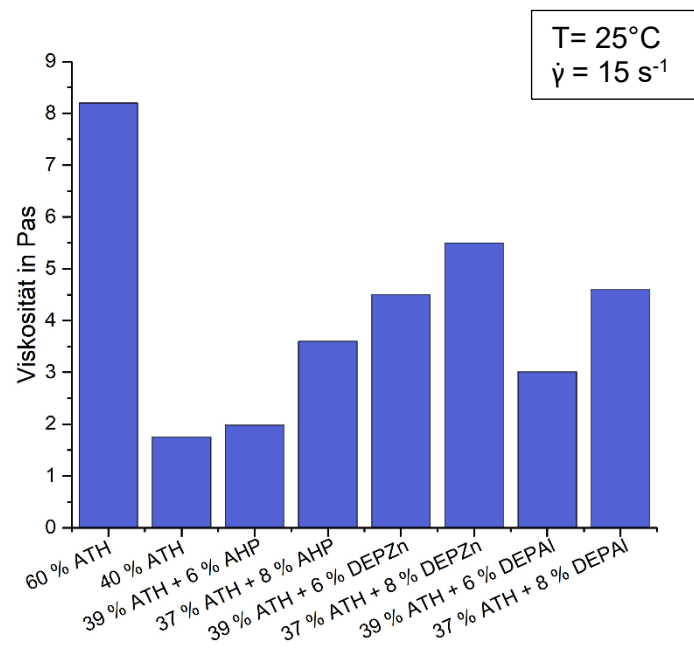


Abbildung 44: Viskositäten der getesteten Harzformulierungen bei 25 °C.

### 4.2.3 Flammschutzformulierungen basierend auf APP

#### Brandverhalten

Der Einfluss der Kombination von APP und anorganischen bzw. phosphorhaltigen Flammschutzmitteln auf die Entflammbarkeit von UP Harzen wurde mit Hilfe des UL-94 Vertikalbrandtests getestet.<sup>80</sup>

Durch die Zugabe von APP konnte die Entflammbarkeit des Harzes erniedrigt werden. Jedoch wird für einen ausreichenden Schutz des Substrats ein hoher Gehalt an APP (> 25 wt-%) benötigt. Formulierungen mit 20 wt-% oder 25 wt-% APP-Gehalt erreichen im Kleinbrennertest keine Klassifizierung. Um den benötigten APP-Gehalt zum Erreichen einer V-0 Klassifizierung im Kleinbrennertest zu erniedrigen, wurde ein Screening nach möglichen synergistischen Formulierungen durchgeführt. Dafür wurden Formulierungen, die neben APP auch ATH, MDH, DEPZn oder DEPAI enthalten hergestellt und getestet. Die Zusammensetzung der Formulierungen sowie die zusammengefassten Ergebnisse des Kleinbrennertests sind in Tabelle 14 aufgeführt.

**Tabelle 14: Ergebnisse des Kleinbrennertests nach UL-94 für die Formulierungen basierend auf APP.**

#	Formulierung	Gemittelte Nachbrennzeiten $\frac{t_1+t_2}{2} / s$	UL-94 (3 mm)
1	UP	> 60	n.k.
2	UP-20 % APP	> 60	n.k.
3	UP-25 % APP	> 60	n.k.
4	UP-20 % APP 5 % ATH	5,4	V-1
5	UP-20 % APP 5 % MDH	> 60	n.k.
6	UP-20 % APP 5 % DEPAI	1,5	V-0
7	UP-20 % APP 5 % DEPZn	1,7	V-0

Die Einarbeitung von 20 wt-% APP und 5-wt-% MDH in das UP Harz führt im Kleinbrennertest zu keiner Klassifizierung, während eine Formulierung mit 5 wt-% ATH und 20 wt-% APP eine V-1 Klassifizierung erreicht. Im Vergleich dazu erreichen die Formulierungen mit gleichem APP-Gehalt und 5 wt-% DEPZn oder DEPAI eine V-0 Klassifizierung mit sehr kurzen Nachbrennzeiten.

Die Ergebnisse des Kleinbrennertests zeigen, dass seine Kombination aus APP und mineralischen Flammschutzmitteln die Flammschutzperformance gegenüber einer Formulierung, die nur APP enthält, verbessert. Jedoch werden bei den getesteten Formulierungen keine V-0 Klassifizierungen erreicht. Im Vergleich dazu erreicht eine Kombination zweier phosphorhaltiger Flammschutzmittel (APP und DEPZn oder DEPAI) mit unterschiedlichen chemischen Umgebungen des Phosphors die besten Resultate.

**Tabelle 15: Ergebnisse der *cone* kalorimetrischen Untersuchungen der UP Harzformulierungen auf Basis von APP.**

#	Formulierung	pHRR / kW/m <sup>2</sup>	THR / MJ/m <sup>2</sup>	tti / s	TSP / m <sup>2</sup>
1	UP	804	131	24,0	84,9
2	UP-20 % APP	334,8	94,3	28,3	41,6
3	UP-25 % APP	329,2	97,9	26,3	38,4
4	UP-20 % APP 5 % ATH	266,5	86,2	30,0	30,0
5	UP-20 % APP 5 % MDH	280,9	89,2	27,7	38,9
6	UP-20 % APP 5 % DEPAI	253,0	84,1	24,5	38,7
7	UP-20 % APP 5 % DEPZn	288,4	81,5	31,3	37,2

Zur Untersuchung des Brandverhaltens der UP Harzformulierungen basierend auf APP wurden *cone* kalorimetrische Untersuchungen durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden im Folgenden mit den Ergebnissen einer reinen Harzprobe verglichen. Die Kurven der Wärmefreisetzungsrate sind in Abbildung 45 gezeigt. Die korrespondierenden Daten sind in Tabelle 15 aufgeführt.

Wie bereits beschrieben, ist der PHRR für das reine UP-Harz stark ausgeprägt (804 kW/m<sup>2</sup>) und die THR mit einem Wert von 131 MJ/m<sup>2</sup> hoch. Durch die Zugabe von APP wird das Brandverhalten geändert. Statt einem stark ausgeprägten Maximum weisen die Kurven der Formulierungen, die APP als Flammenschutzmittel enthalten, zwei Maxima auf. Das erste Maximum wird kurz nach der Entzündung der Probe erreicht. Anschließend steigt die Wärmefreisetzungsrate bis zum Erreichen des zweiten Maximums langsam an, bevor sie wieder sinkt und die Probe verlöscht. Das zweite Maximum weist auch den PHRR auf. Insgesamt ist der Kurvenverlauf flacher, dafür wird jedoch über einen längeren Zeitraum Wärme freigesetzt. Das bedeutet, dass durch die Zugabe des APP Wärme in einem konstanteren und gleichmäßigeren Maß abgegeben wird, als dies bei der Reinharzprobe der Fall ist. Dieses geänderte Brandverhalten ist charakteristisch für alle Proben, die APP enthalten. Eine solche Änderung des Brandverhaltens ist charakteristisch für Proben, bei denen festphasenaktive Flammenschutzmittel eingesetzt werden.<sup>85</sup>

Wie zu erwarten war, führt eine Zugabe von APP zum UP Harz zu einer Erniedrigung des PHRR. Die Formulierung, die 20 wt-% APP enthält, weist im Brandtest eine Reduzierung des PHRR von 804 kW/m<sup>2</sup> auf 334 kW/m<sup>2</sup> auf. Durch eine weitere Erhöhung des APP-Gehalts von 20 auf 25 wt-% wurde der PHRR weiter von 334 kW/m<sup>2</sup> auf 329 kW/m<sup>2</sup> erniedrigt. Des Weiteren wurde durch die Zugabe von 20 wt-% APP die THR von 131 MJ/m<sup>2</sup> auf 94 MJ/m<sup>2</sup> reduziert. Eine Erhöhung des APP-Gehalts sorgt nicht für eine weitere Reduzierung der THR (95 MJ/m<sup>2</sup>).

Die Rauchgasentwicklung konnte durch die Zugabe von APP von 84 m<sup>2</sup> für das Reinharz auf die Hälfte reduziert werden. Grund dafür ist die Festphasenaktivität des APP, die auf der Bildung von Polyphosphorsäure und der daraus hervorgehenden Bildung einer *Char* zurückzuführen ist, da dadurch weniger Matrixmaterial zu flüchtigen Komponenten zersetzt wird.

Die Formulierungen, die neben 20 wt-% APP 5 wt-% mineralische Flammenschutzmittel oder Phosphinatsalze enthalten, zeigten in den *cone* kalorimetrischen Untersuchungen eine weitere Reduzierung des PHRR gegenüber den Formulierungen, die ausschließlich APP enthalten.

Zudem zeigen die HRR Kurven der Formulierungen, bei denen die Phosphinatsalze eingesetzt wurden, eine Erniedrigung der freigesetzten Wärmemenge direkt nach der Entzündung der Probe um 20 % gegenüber den Formulierungen, die ausschließlich 25 wt-% APP beinhalten. Im direkten Vergleich ist diese Reduzierung für die Formulierungen, die mineralisches Flammenschutzmittel enthalten, geringer ausgeprägt.

Eine Reduzierung der Wärmefreisetzungsrate direkt nach Entzündung der Probe erleichtert es eine Brandausbreitung zu verhindern.

Die Formulierungen, die 20 wt-% APP und 5 wt-% ATH oder MDH enthalten, weisen im Brandtest einen PHRR von 267 kW/m<sup>2</sup> bzw. 280 kW/m<sup>2</sup> auf. Das entspricht einer Reduzierung von 18,9 % und 15 % verglichen mit den Proben die 25 wt-% APP enthalten haben. Des Weiteren ist die THR gegenüber den Proben die 20 wt-% APP enthalten haben leicht erniedrigt.

Die Probe, die MDH beinhaltet erzeugt während des Brandversuchs eine TSP von 29,4 m<sup>2</sup>, was einer Reduzierung der TSP um 23 % gegenüber der Probe mit 25 wt-% APP entspricht. Die Formulierungen, die DEPAI bzw. DEPZn enthalten, erreichen im Brandtest einen PHRR von 253 kW/m<sup>2</sup> und 288 kW/m<sup>2</sup>. Zusätzlich zu dieser Reduzierung des PHRR liegt die totale freigesetzte Rauchmenge bei 81,5 m<sup>2</sup> für die Probe, die DEPAI enthält, und 84,1 m<sup>2</sup> für die Probe mit DEPZn.

Die Ergebnisse der *cone* kalorimetrischen Untersuchungen zeigen, dass eine Kombination aus APP und mineralischen Flammenschutzmitteln sowohl den PHRR als auch die TSP gegenüber Formulierungen, die ausschließlich APP enthalten, reduziert. Durch die Einarbeitung von phosphorhaltigen Flammenschutzmitteln mit einer anderen chemischen Umgebung des Phosphors als im APP, kann dieser Effekt ebenfalls erzielt werden. Zusätzlich wird durch die Zugabe der Phosphinatsalze die THR stärker reduziert. Dies liegt unter anderem daran, dass direkt nach Entzünden der Probe die Wärmefreisetzungsrate nicht so sehr ansteigt wie bei den anderen Formulierungen.

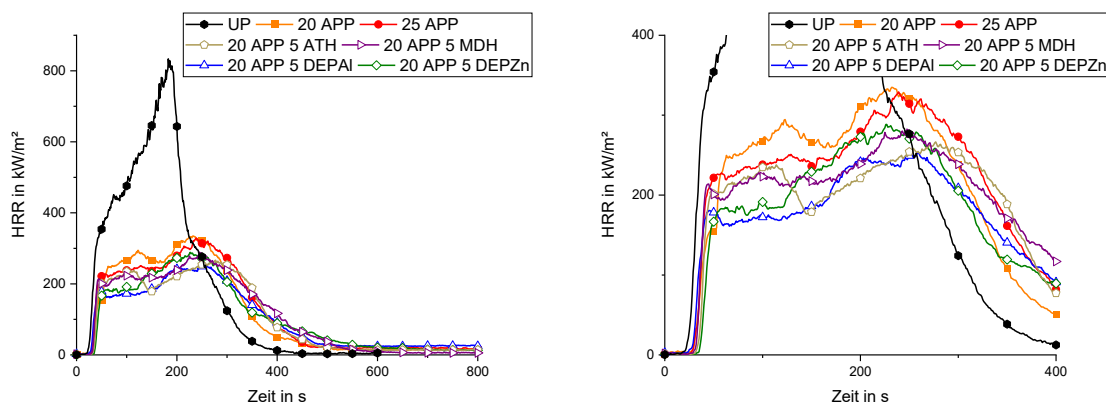


Abbildung 45: Wärmefreisetzungsraten der Formulierungen auf Basis von APP (rechts: vergrößerte Ansicht).

---

## Thermogravimetrische Analyse (TGA)

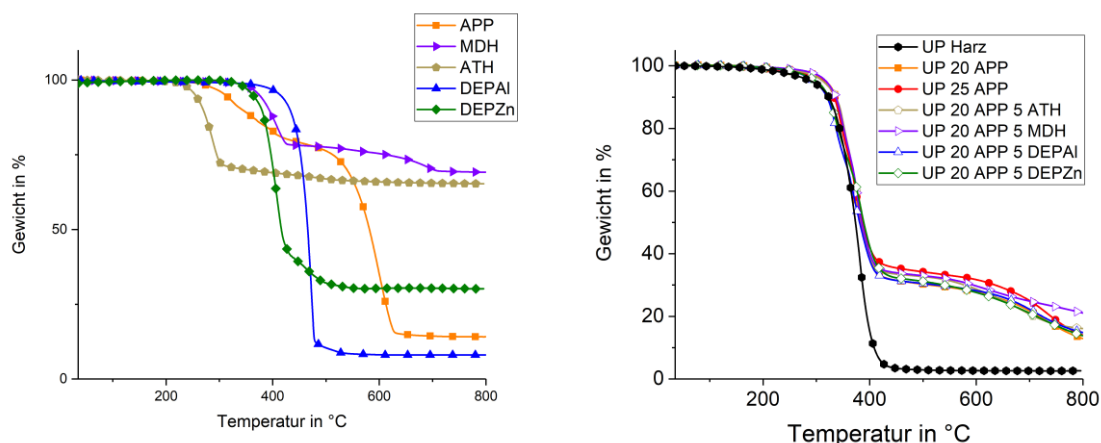
Die Flammenschutzmittel sowie die hergestellten Formulierungen wurden mittels TGA unter Stickstoffatmosphäre auf ihr thermisches Zersetzungsverhalten hin untersucht. Die entsprechenden Kurven sind in Abbildung 46 dargestellt.

Die thermische Zersetzung von APP wurde bereits gründlich untersucht.<sup>86,45</sup> APP zersetzt sich in zwei Stufen. Der erste Zersetzungsschritt findet zwischen 250 °C und 480 °C statt. Dabei bildet sich unter Abspaltung von Wasser und Ammoniak eine stark vernetzte Polyphosphorsäure aus. Im zweiten Schritt, der zwischen 500 °C und 600 °C auftritt, findet die Fragmentierung dieser Polyphosphorsäure statt. Dabei wird  $P_2O_5$  gebildet, welches in die Gasphase übergeht. Dadurch wird bei 800 °C ein Rückstand von 14,5 wt-% erhalten.

ATH zersetzt sich wie bereits beschrieben zu Wasser und Aluminiumoxid und hinterlässt einen Rückstand von 66 wt-%.

Da das eingesetzte MDH einen Anteil von bis zu 10 wt-% an Magnesiumcarbonat enthält, zeigt die TGA Kurve dieses Flammenschutzmittels zwei Zersetzungsschritte. Der erste Schritt zwischen 320 °C und 440 °C ist dabei der Dehydratisierung des MDH unter Bildung von Magnesiumoxid zuzuschreiben, während beim zweiten Zersetzungsschritt oberhalb von 500 °C die Zersetzung von Magnesiumcarbonat zu Magnesiumoxid und  $CO_2$  stattfindet.<sup>87,88</sup> Der erhaltene Rückstand von 68 wt-% stimmt mit der Bildung des Magnesiumoxids überein.

Die thermische Zersetzung von DEPZn findet wie bereits beschrieben in zwei Schritten statt, bei denen Phosphorsäure, Ethen und Phosphinate gebildet werden.<sup>89</sup> Im Vergleich zu DEPZn zeigt das Aluminiumsalz verschiedene Zersetzungsverhalten in Abhängigkeit der gewählten Parameter.<sup>90</sup> Abhängig von der Ausgangsmasse und der Heizrate tritt ein Verdampfen oder ein Zersetzen des DEPAI auf. Bei einer kleinen Probenmenge und einer schnellen Heizrate tritt bevorzugt das Verdampfen der Probe zwischen 420 °C und 500 °C auf. Dabei wird nur ein kleiner Rückstand von 9,8 wt-% erhalten. Für größere Probenmengen und niedrigen Heizraten findet bevorzugt die Zersetzung des DEPAI statt. Hierbei wird ein Rückstand von 40 wt-% erhalten.<sup>90</sup> Während der Zersetzung von DEPAI können sowohl Diethylphosphonsäure, als auch Ethen identifiziert werden.<sup>83</sup>



**Abbildung 46:** TGA Kurven unter Luftatmosphäre für die verwendeten Flammenschutzmittel (links) sowie für die UP Harzformulierungen basierend auf APP (rechts).

Das thermische Zersetzungsverhalten der unterschiedlich flammgeschützten UP Harzformulierungen sowie des Reinharzes wurde unter Stickstoffatmosphäre untersucht. Die entsprechenden Kurven sind in Abbildung 46 dargestellt. Die zusammengefassten Daten befinden sich in Tabelle 16.

Wie bereits beschrieben, findet die thermische Zersetzung des reinen UP Harzes in einem Schritt zwischen 250 °C und 450 °C durch Spaltung der Polystyrolketten statt.<sup>77</sup>

Die thermische Zersetzung der flammgeschützten UP Harze ist durch zwei Zersetzungsstufen charakterisiert. Bei einer Temperatur von 800 °C werden für alle Formulierungen höhere Rückstände erhalten als für das ungeschützte UP-Harz.

Durch die Zugabe von APP konnte die Zersetzungstemperatur des Kunststoffs ( $T_{5\%}$ ) von 291 °C auf 318.1 °C (Formulierung 2), bzw. 314,7 °C (Formulierung 3) erhöht werden. Bei Formulierungen, die neben APP ein weiteres Flammenschutzmittel enthalten, liegen die Werte für  $T_{5\%}$  zwischen denen für das Reinharz und UP/20 wt-% APP (Formulierung 2).

Der erhaltene Rückstand wird durch die Zugabe von 20 wt-% von 2,6 wt-% auf 7,7 wt-% erhöht. Durch eine Zugabe anorganischer Flammenschutzmittel oder der Phosphinate wird der Anteil weiter erhöht.

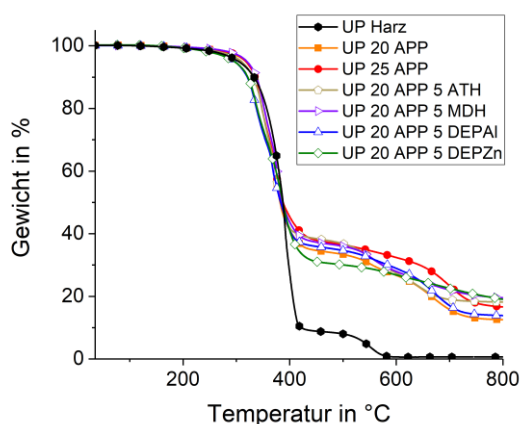
**Tabelle 16: TGA Daten unter Stickstoffatmosphäre für die UP Harzformulierungen basierend auf APP.**

#	Formulierung	T <sub>5 %</sub> / °C	T <sub>1max</sub>   T <sub>2max</sub> / °C	Y <sub>c</sub> <sup>b</sup> / %
1	UP	291,0	381,9	2,6
2	UP-20 % APP	318,1	372,7   729,3	7,7
3	UP-25 % APP	314,7	371,6   730,8	8,1
4	UP-20 % APP 5 % ATH	312,9	376,1   675,4	14,4
5	UP-20 % APP 5 % MDH	318,0	375,9   609,2	17,0
6	UP-20 % APP 5 % DEPAI	296,6	372,3   708,0	9,7
7	UP-20 % APP 5 % DEPZn	300,2	385,3   629,6	9,2

b: Rückstand bei 800 °C

Zusätzlich zu den TGA Messungen unter Stickstoff wurden Messungen der Formulierungen sowie des reinen Harzes unter Luftatmosphäre durchgeführt. Die TGA Kurven sind in Abbildung 47 gezeigt, die korrespondierenden Daten sind in Tabelle 17 aufgeführt.

Die thermische Zersetzung des UP-Harzes findet in zwei Zersetzungsschritten statt. Der erste Zersetzungsschritt findet zwischen 260 °C und 440 °C statt und sorgt für eine Reduzierung der Masse um etwa 80 %. Die zweite Zersetzung findet zwischen 460 °C und 600 °C statt. Bei 800 °C wird ein geringer Rückstand von 0,64 wt-% erhalten.



**Abbildung 47: TGA Kurven unter Luftatmosphäre für die UP Harzformulierungen basierend auf APP.**

Der erste Zersetzungsschritt ist der Kettenspaltung der Polyester und Polystyrolketten und der Ausbildung eines primären *Chars* zuzuschreiben.<sup>91,92</sup> Während des zweiten Zersetzungsschritts wird diese *Char* durch den Luftsauerstoff weiter oxidiert, sodass ein geringer Rückstand erhalten wird.<sup>25</sup>

In der Literatur wird zwischen 250 °C und 350 °C ein Masseverlust durch Dehydratisierung beschrieben, der bei der Messung des reinen Harzes nicht erkannt wird. Grund dafür ist, dass dieser Masseverlust nicht stark ausgeprägt ist und von der nachfolgenden Zersetzung überlagert wird.<sup>78</sup> Wie bei den Messungen unter Stickstoff wirkt sich die Zugabe von APP auf die Ausbildung einer *Char* aus. Der Masseverlust während der Kettenspaltung beträgt für das Harz, das 20 wt-% APP enthält, nur etwa 60 %, während diese für das ungeschützte Harz bei 80 %

liegt. Zusätzlich findet die Oxidation des *Chars* über einen größeren Temperaturbereich (460-735 °C) statt als für das reine UP Harz (460-600 °C). Es wird für diese Formulierung ein Rückstand von 12,6 wt-% erhalten. Die Bildung einer *Char* hemmt den Masse-, Wärme- und Sauerstofftransport und sorgt somit für ein verbessertes Flammverhalten von Kunststoffen<sup>93,94</sup> Durch Erhöhung des APP-Gehalts auf 25 wt-% wird der bei 800 °C erhaltene Rückstand weiter auf 16,5 wt-% erhöht. Auch in der Luftatmosphäre sorgt die Zugabe des APP zur Erhöhung der thermischen Stabilität des Kunststoffs. Die  $T_{5\%}$  wird von 304 °C für das ungeschützte Harz auf 317 °C für die APP-haltigen Formulierungen erhöht. Durch die Zugabe der anorganischen Flammenschutzmittel wird der erhaltene Rückstand von 16,6 wt-% auf 18,2 wt-% für UP/APP/ATH bzw. auf 19,5 wt-% für UP/APP/MDH erhöht. Des Weiteren wird die Zersetzungstemperatur der Formulierungen durch die Zugabe der Flammenschutzmittel erhöht.

Bei den Formulierungen, die DEPZn oder DEPAI enthalten, ist die Zersetzungstemperatur leicht erniedrigt. Das bedeutet, dass die Phosphinate in Kombination mit dem APP bei niedrigeren Temperaturen die Zersetzung des UP-Harzes katalysieren. Ähnliche Beobachtungen wurden bei der Verwendung von APP und AHP in UP Harzen gemacht.<sup>78</sup>

**Tabelle 17: TGA Daten unter Luftatmosphäre für die UP Harzformulierungen basierend auf APP.**

#	Formulierung	$T_{5\%}$ / °C	$T_{1\max}$   $T_{2\max}$   $T_{3\max}$ / °C	$Y_c$ / %
1	UP	304	394,0   549,5	0,6
2	UP-20 % APP	317,6	345,6   374,5   654,6	12,6
3	UP-25 % APP	317,8	345,2   372,3   697,2	16,6
4	UP-20 % APP 5 % ATH	309,5	349,1   374,7   641,1	18,2
5	UP-20 % APP 5 % MDH	319,8	349,1   374,7   641,1	19,5
6	UP-20 % APP 5 % DEPAI	297,0	337,6   370,7   668,4	13,8
7	UP-20 % APP 5 % DEPZn	301,7	339,5   385,5   554,2	18,3

b: Rückstand bei 800 °C



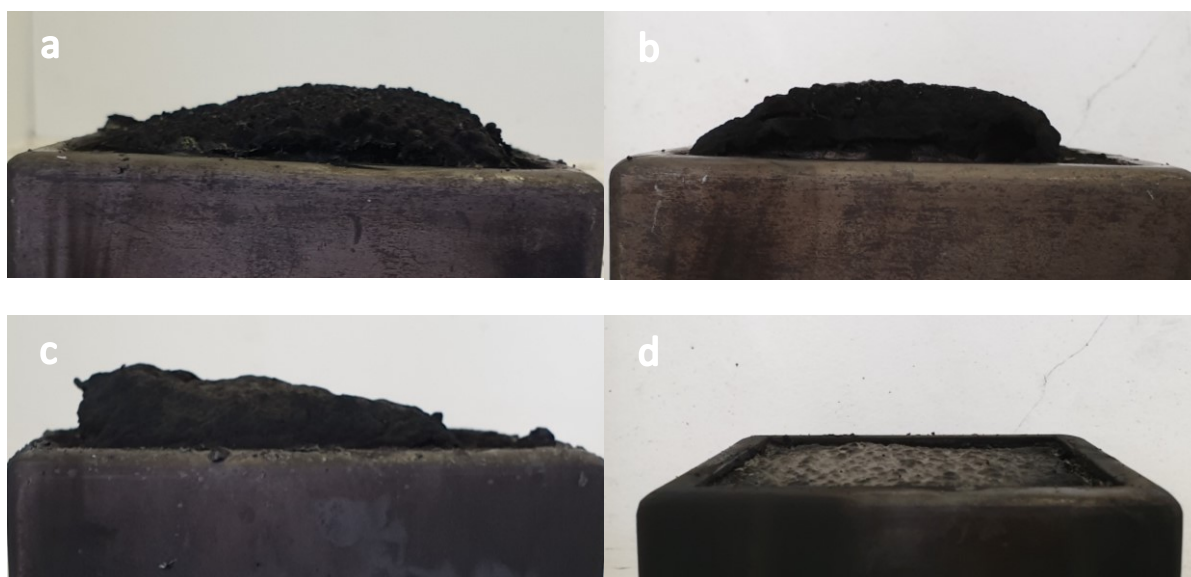
---

## Morphologie der Rückstände

Um die Beschaffenheit des bei den *cone* kalorimetrischen Untersuchungen erhaltenen Rückstands zu untersuchen, wurden REM Aufnahmen der Formulierungen 2-7 angefertigt. Des Weiteren wurden optische Fotos der erhaltenen Rückstände von den Formulierungen 3-5 und 7 angefertigt. Diese sind in Abbildung 48 und Abbildung 49 gezeigt. Bei der Prüfung des reinen Harzes wurde nur ein sehr geringer Rückstand erhalten, weshalb keine Aufnahmen davon angefertigt wurden.

Da das UP Harz ohne Flamschutzmittel nahezu keinen *Char* ausbildet, kann das darunterliegende Polymer nicht effektiv vor einem Brand geschützt werden. Aus diesem Grund wird auch im Kleinbrennertest keine Klassifizierung erreicht.

Die optischen Aufnahmen zeigen, dass durch die Zugabe von APP, APP/MDH oder APP/DEPZn während des Brandprozesses eine voluminöse *Char* gebildet wird. Das APP führt zu einer Bildung von Polyphosphorsäure und anschließender Carbonifizierung der Matrix durch Dehydratisierung (Abbildung 48a). Die zusätzliche Einarbeitung von MDH oder DEPZn führt durch die Erzeugung flüchtiger Verbindungen während des Brandprozesses zur Bildung eines voluminöseren (intumeszenten) Rückstands. Durch die Zugabe von MDH wird Magnesiumphosphate während des Brandprozesses gebildet, welches die Stabilität des gebildeten Rückstands erhöht.<sup>95</sup> Deshalb ist der Rückstand der Formulierung, die APP und MDH (Formulierung 4) beinhaltet dichter und weist eine glattere Oberfläche auf, als der Rückstand der Formulierung die ausschließlich APP beinhaltet (Formulierung 3). Der Rückstand der Formulierung die ATH beinhaltet (Formulierung 5) zeigt keine Expansion. Grund dafür ist, dass das ATH sich bereits bei niedrigeren Temperaturen zersetzt, wodurch während der Bildung der *Char* keine flüchtigen Spezies entstehen, die zu einer Expansion der *Char* führen würde.



**Abbildung 48:** Fotos der Rückstände, die bei den *cone* kalorimetrischen Untersuchungen erhalten wurden: Formulierung 3, UP/25 % APP (a), Formulierung 4, UP/APP/MDH (b), Formulierung 7, UP/APP/DEPZn (c), Formulierung 5, UP/APP/ATH (d).

Die Formulierungen, die APP (Formulierungen 2 und 3) sowie die Formulierungen, die APP und die Phosphinatsalze enthalten, (Formulierungen 6 und 7) bilden eine geschlossene und gleichmäßige, schützende Schicht aus. Die Rückstände, die von den Formulierungen 2 und 3 erhalten wurden, waren stabil, zeigten jedoch im REM eine raue Oberfläche. Eine solche raue Oberfläche sorgt im Brandfall dafür, dass seine größere Oberfläche für die Flammen zur Verfügung steht. Dadurch wird der Kleinbrennertest für diese Formulierungen nicht bestanden.

Der Rückstand, der von Formulierung 6 erhalten wurde, ist stabil und kompakt und weist eine glatte Oberfläche auf, wodurch sie im Brandfall unterliegendes Material gut schützt. Der Rückstand von Formulierung 7 ist ebenfalls stabil und kompakt, zeigt jedoch keine glatte Oberfläche. Im Vergleich dazu weisen die Rückstände der Formulierungen, die neben APP, ATH bzw. MDH enthalten haben (Formulierungen 4 und 5), Risse und Löcher auf, die von der Bildung von Wasser herrühren. Dadurch ist die erhaltene *Char* nicht so kompakt und stabil, und schützt im Brandfall das unterliegende Polymer nicht effektiv.

Um dieses unterliegende Polymer vor der thermischen Rückkopplung zu schützen, ist die Ausbildung einer stabilen und kompakten Schutzschicht wichtig.<sup>77</sup> Die Formulierungen, die neben 20 wt-% APP auch 5 wt-% der entsprechenden Phosphinate enthalten, bilden eine solche Schutzschicht aus.

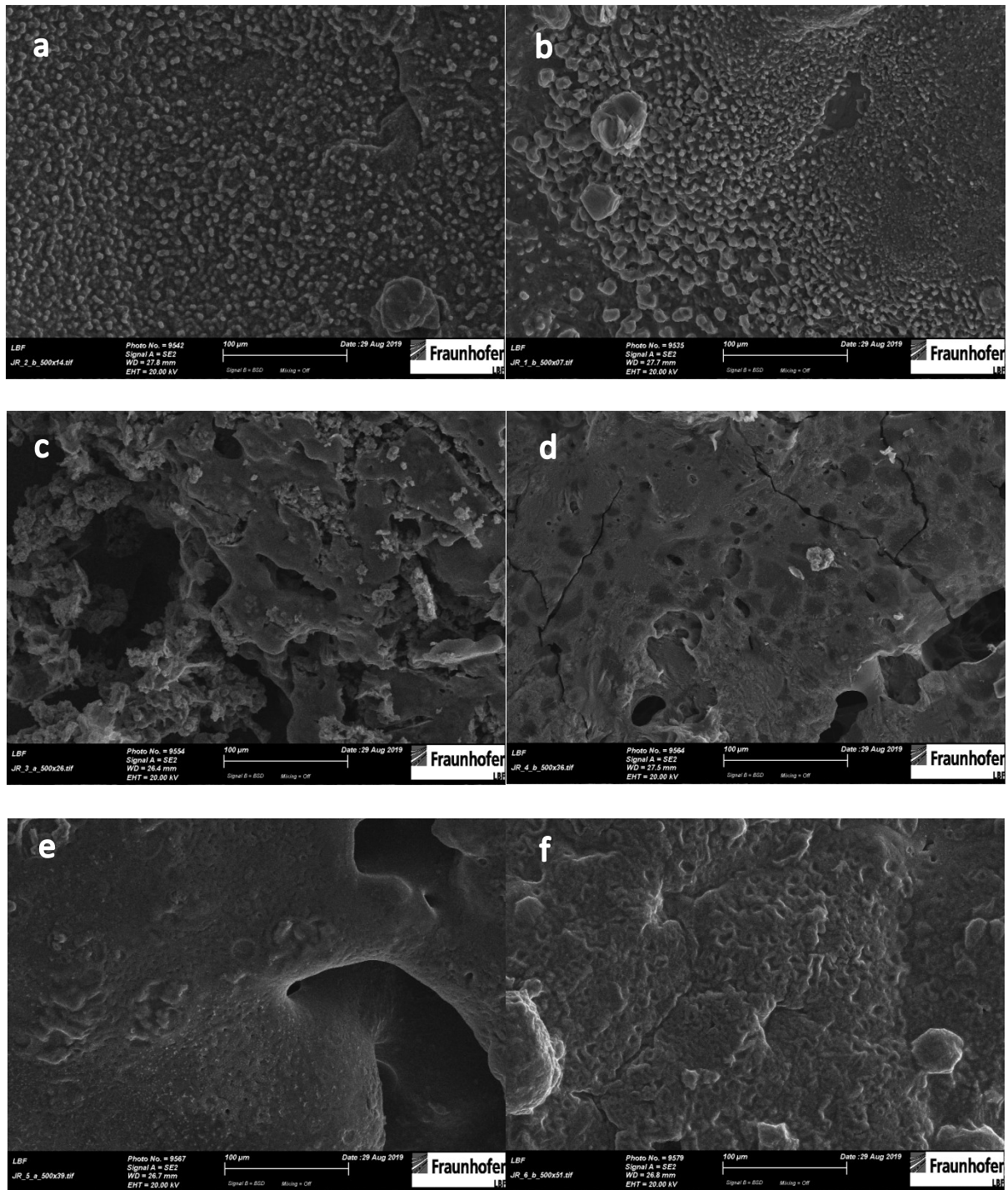


Abbildung 49: REM Aufnahmen der Rückstände die bei den *cone* kalorimetrischen Untersuchungen erhalten wurden: Formulierung 2, UP/20% APP (a), Formulierung 3, UP/25 % APP (b), Formulierung 4, UP/APP/ATH (c), Formulierung 5, UP/APP/MDH (d), Formulierung 6, UP/APP/DEPAI (e), Formulierung 7, UP/APP/DEPZn (f).

---

#### 4.2.4 Zusammenfassung zu den Untersuchungen an den UP-Harzen

Es wurde der Einfluss der spezifischen Oberfläche von ATH auf den Synergismus von ATH und phosphorhaltigen Flammschutzmitteln in UP-Harzen untersucht. Außerdem wurde das Brandverhalten glasfaserverstärkter synergistischer Formulierungen basierend auf ATH und DEPAL sowie AHP beobachtet. Ein besonderes Augenmerk lag dabei auf den Struktur-Eigenschaftsbeziehungen phosphorhaltiger Flammschutzmittel und synergistischer Wirkung. Zur Beurteilung der möglichen Anwendung wurde der Einfluss der Flammschutzmitteleinarbeitung auf die Viskosität der ungehärteten Formulierung und die Glasübergangstemperaturen des resultierenden Materials untersucht. Zuletzt wurde der Synergismus von APP mit unterschiedlichen Flammschutzmitteln untersucht.

Die Flammschutzergebnisse auf ATH-Basis zeigen, dass eine Kombination von kristallinen ATH ( $4,5 \text{ m}^2/\text{g}$ ) und phosphorbasierten Flammschutzmitteln mit einer kohlenstoff- bzw. wasserstoffreichen Umgebung des Phosphors eine synergistische Flammschutzwirkung in UP Harzen aufweist. Durch die Zugabe dieser phosphorbasierten Flammschutzmittel wird bei gleicher Flammschutzperformance im Kleinbrennertest der benötigte Gesamtanteil an eingearbeitetem Flammschutzmittel deutlich reduziert. Durch die Zugabe der Flammschutzmittel wird nicht nur das Brandverhalten des UP Harzes hin zu einem schwelenden Brand verändert, es wird auch eine kompakte und feste Schutzschicht ausgebildet, die unterliegendes Polymer schützt. Eine weitere wichtige Erkenntnis dieser Arbeit ist, dass die Variation der Oberfläche des ATHs zur Ausbildung unterschiedlich stabiler Phasen während des Brandprozesses führt. So konnte herausgefunden werden, dass eine Erhöhung der Oberfläche des ATHs zu der Ausbildung einer weniger stabilen Schutzschicht führt. Das führt dazu, dass bei gleichem Flammschutzgehalt (ATH + phosphorhaltigem Flammschutzmittel) die Ergebnisse im Kleinbrennertest deutlich schlechter ausfallen. Die besten Ergebnisse werden durch die Kombination von 37 wt-% ATH ( $4,5 \text{ m}^2/\text{g}$ ) und 8 wt-% AHP oder DEPZn erzielt.

In einem nächsten Schritt wurde getestet, ob diese Flammschutzformulierungen auch für ein glasfaserverstärktes Laminat ausreichende Flammschutzeigenschaften aufweisen, da diese u.a. Anwendung in Sandwichbauteilen finden. Die gewählten Formulierungen erreichen im Kleinbrennertest eine V-0 Klassifizierung. Ferner konnte durch die Reduzierung des ATH-Gehalts die Glasübergangstemperatur des ausgehärteten Materials erhöht und die Viskosität der ungehärteten Formulierung erniedrigt werden. Dies bedeutet, dass das Material zum einen bei einer höheren Temperatur formstabil bleibt, zum anderen lässt sich das Harz einfacher verarbeiten bzw. auf die Fasern aufbringen.

Abschließend wurde ein Synergismus zwischen APP und anorganischen Flammschutzmitteln bzw. Phosphinatsalzen untersucht. Letztere zeigten in Verbindung mit APP sehr gute Flammschutzergebnisse. Eine Formulierung aus 20 wt-% APP und 5 wt-% DEPAl oder DEPZn erreichte eine V-0 Klassifizierung im Kleinbrennertest. Weiterhin zeigten diese Formulierungen in den *cone* kalorimetrischen Untersuchungen, dass eine Kombination aus Phosphinatsalz und APP direkt nach der Entzündung der Probe zu einer deutlichen Reduzierung der freigesetzten Wärme, im Vergleich zu den nicht-synergistischen Formulierungen, führt. Die

---

Untersuchung der Rückstände ergab, dass diese, ähnlich wie bei den Formulierungen mit ATH, kompakt und fest sind, was zu einem Schutz des unterliegenden Polymers führt.

Die Ergebnisse zeigen, dass mithilfe eines Synergismus zwischen ATH bzw. APP und phosphorhaltigen Flamschutzmitteln mit einer kohlenstoff- bzw. wasserstoffreichen Umgebung effiziente Flamschutzformulierungen erhalten werden können. Diese eignen sich nicht nur wegen ihres Flamschutzverhaltens, sondern auch wegen der verbesserten Eigenschaften, wie erhöhte  $T_g$  und niedrigere Viskosität als glasfaserverstärktes Verkleidungsmaterial für Sandwichbauteile.

---

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

---

Sandwichbauteile bestehend aus EPS als Kernmaterial und glasfaserverstärkten UP Harz können als Konstruktionsmaterial mit guter thermischer Isolation verwendet werden.

Brände haben in den vergangenen Jahren gezeigt, dass bei Sandwichelementen der Flammschutz unter Beachtung wichtiger Parameter wie bspw. der Wärmeleitfähigkeit eine wichtige Rolle einnimmt und eine Weiterentwicklung unterschiedlicher Flammschutzkonzepte notwendig ist.

In dieser Arbeit wurden effiziente Flammschutzmittelkonzepte sowohl für Schäume als auch für glasfaserverstärkte UP-Harze für sich entwickelt und Struktur-Eigenschaftsbeziehungen insbesondere für synergistische Abmischungen in UP-Harzen untersucht.

Für Polystyrolschäume wurden sehr gute Ergebnisse durch das Aufbringen eines Flammschutzcoatings auf die einzelnen Perlen erreicht. Durch das *Coaten* der EPS-*Beads* mit einem wasserbasierten duromeren Harzsystem, dem anorganische Flammschutzmittel beigefügt wurden, wurden formstabile Schäume erhalten. Das *Coating* verändert im Brandfall das Verhalten von einem schnellen Abbrennen der Probe hin zu einem eher schwelenden Brand. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die EPS-*Beads* wie Füllstoffe in dem Harzgerüst vorliegen. Dieses Harzgerüst gibt dem Schaum auch bei Temperaturen über der  $T_g$  des EPS eine Formstabilität. Außerdem verhindert das Harzgerüst ein brennendes Abtropfen der Probe, was ein Kollabieren des Sandwichbauteils durch Schmelzen des Kernmaterials, sowie Kamineffekte innerhalb der des Sandwichbauteils verhindert. Außerdem konnte gezeigt werden, dass ein Flammschutzcoating zwar die Dichte des erhaltenen Schaums erhöht, die Wärmeleitfähigkeit davon aber nur in geringem Maße beeinflusst wird. Des Weiteren wurde der Synergismus von phosphorhaltigen Flammschutzmitteln und Disulfiden in EPS-Schäumen systematisch untersucht. Ein entscheidendes Ergebnis ist die Abhängigkeit des *Retreat*-Effekts vom Temperaturbereich der thermischen Zersetzung der eingesetzten Flammschutzmittel. Die Zersetzung muss im gleichen Temperaturbereich stattfinden, da sonst kein *Retreat*-Effekt erzeugt werden kann. Während im Kleinbrennertest der *Retreat*-Effekt essenziell ist, kann in *cone* kalorimetrischen Untersuchungen kein Zurückziehen der Matrix aus der Wärmeeinwirkung erfolgen, da es sich um eine erzwungene Verbrennung handelt. Diese Arbeit zeigt somit erstmals Abhängigkeiten des Brandverhaltens dieser EPS Schäume in verschiedenen Brandszenarien und Bedingungen. *Cone* kalorimetrische Untersuchungen zeigten, dass die Kombination von Disulfiden und phosphorhaltigen Flammschutzmitteln zu einer Erhöhung der *tti* führen, der Brandprozess jedoch nicht grundlegend verändert wird. Das bedeutet, dass es sich bei dem *Retreat*-Effekt um eine Art strukturellen Flammschutz handelt. Typische Flammschutzeffekte wie die Erniedrigung des pHRR während des Brands werden hingegen nicht beobachtet.

Die Hybridschäume zeigen neben ihrer Formstabilität eine ausgezeichnete Flammschutzperformance. Durch Variation der eingesetzten Mengen an EPS, Harz und Flammschutzmittel sollte es möglich sein bezüglich der Formstabilität, der Dichte und des Flammschutzes eine optimierte Formulierung zu finden bzw. die



---

Eigenschaften an mögliche Anwendungen anzupassen. So ist es beispielsweise denkbar durch die Erhöhung des Harzanteils sehr feste und stabile Hybride zu erhalten, die als selbsttragende Bauelemente eingesetzt werden können. Des Weiteren besitzen die Hybridschäume durch das Harzcoating einen hydrophilen Charakter. Dadurch ergeben sich neue Möglichkeiten im Bereich des Streichens und Verputzens der EPS-Schäume, die es zu untersuchen gilt.

In einem zweiten Schwerpunkt wurde der Flammschutz von verstärkten und unverstärkten UP-Harzen untersucht. Wichtig war hier die Reduzierung der eingesetzten anorganischen Flammschutzmittel (ATH, APP), und damit die Erniedrigung der Viskosität Flammschutzformulierungen sowie die Untersuchung der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen der eingesetzten Flammschutzmittel. Durch die Aufklärung synergistischer Effekte gelang es optimale Flammschutzformulierungen, worin der Gesamtgehalt der Flammschutzmittel deutlich reduziert ist, zu finden. Als potentielle Synergisten wurden phosphorhaltige Flammschutzmittel unterschiedlichen chemischen Umgebungen des Phosphors getestet, um die Struktur-Eigenschaftsbeziehungen zu untersuchen. Sauerstoffreiche Phosphorverbindungen weisen im Brandfall eine Festphasenaktivität auf während kohlenstoff- und wasserstoffreiche Phosphorspezies eher eine Gasphasenaktivität zeigen. Die besten Ergebnisse konnten dabei durch die Kombination von ATH und phosphorhaltigen Flammschutzmittel erreicht werden, die eine wasserstoff- bzw. kohlenstoffreiche Umgebung des Phosphors aufweisen. Des Weiteren konnte zum ersten Mal gezeigt werden, dass die Erhöhung der spezifischen Oberfläche des ATH zu einer Verschlechterung des Synergismus, aufgrund der Ausbildung einer instabilen Schutzschicht, führt. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass diese synergistischen Formulierungen auch als glasfaserverstärkte Lamine sehr gute Klassifizierungen (V-0) im Kleinbrennertest erzielen. Die Reduzierung des Flammschutzmittelgehalts erhöht des Weiteren die erzielte  $T_g$  der glasfaserverstärkten Lamine. Ferner wird durch die Reduzierung des Anteils an Flammschutzmittel die Viskosität erniedrigt, was im Fertigungsprozess zu kürzeren Taktzeiten führt, da die Gewebe schneller und gleichmäßiger beschichtet werden können.

Zusammenfassend liefert diese Arbeit erstmals eine Übersicht über unterschiedliche Flammschutzkonzepte sowohl für geschlossenporige Schäume als auch für faserverstärkte Harzsysteme. Für die betrachteten Polystyrolschäume ist eine wichtige Erkenntnis, dass beim additiven Flammschutz, der sich im Kleinbrennertest im *Retreat*-Effekt äußert, bei einer erzwungenen Verbrennung zwar die Zeit bis zum Entzünden der Probe erhöht ist, der Brandprozess als solcher nicht verändert wird. Das bedeutet, dass der Schaum nach der Entzündung rasch abbrennt und viel Wärme in kurzer Zeit freisetzt. Da in einem Wärmeverbundsystem der Schaum zwischen Wand und Putz vorliegt, kann der Schaum sich in einem Brandszenario (bspw. brennender Müllcontainer), nicht aus dem Bereich der Wärmequelle zurückziehen und setzt durch die rasche Verbrennung viel Energie frei, die für eine Ausbreitung des Brandes sorgt. Im Gegensatz dazu konnte gezeigt werden, dass ein Harzcoating die Brandeigenschaften hin zu einem mehr schwelenden Brand ändert, bei dem die freigesetzte Wärme in einem konstanterem Maß abgegeben wird.

---

Im UP-Harzsystem wurden Untersuchungen der Struktur-Eigenschaftsbeziehungen von phosphorhaltigen Flammenschutzmitteln auf Flammenschutzmittelformulierungen basierend auf ATH und APP untersucht. Des Weiteren wurde zum ersten Mal gezeigt, dass die spezifische Oberfläche des ATHs einen Einfluss auf die Ausbildung einer stabilen Phase hat im Brandfall hat. Diese Erkenntnis ist auch für synergistische Formulierungen in anderen Thermosetanwendungen von Bedeutung.

Für beide betrachteten Systeme konnte effiziente Flammenschutzformulierungen gefunden und systematisch untersucht werden. Für eine Anwendung als Sandwichverbindung müssen diese Formulierungen in einem nächsten Schritt in Kombination betrachtet werden.

Weiterhin müssen für die Evaluation eines möglichen Konstruktionswerkstoffs, je nach Anwendung, weitere Flammenschutzprüfungen wie beispielsweise der *Single Burning Item* Test durchgeführt werden, da Brandergebnisse, wie in dieser Arbeit gezeigt, vom gewählten Brandszenario und den jeweiligen Bedingungen abhängen.



---

## 6 Experimenteller Teil

---

### 6.1 Verwendete Substanzen

Das verwendete EPS sowie das mit BrPBPS flammgeschützte EPS wurde von Sunpor Kunststoff GmbH bereitgestellt. Ammonium 6H-dibenzo[c,e][1,2]oxaphosphinin-6-olate-6-oxid (DXA) und Melaminthiosulfat (MTS) sowie das Melaminformaldehydharz (MF) das Melamin-Harnstoff-Formaldehydharz und das Phenol-Formaldehydharz wurden von Metadynea Austria zur Verfügung gestellt. Das ligninhaltige Phenol-Formaldehydharz wurde von UPM erhalten. Das acrylatbasierte Harz wurde von BTC zur Verfügung gestellt. 1,3,4-Thiadiazol-2,5-dithiol wurde bei Fisher Scientific und 4,4'-Dithiodimorpholin (DTM) wurde bei ABCR erworben. 2,2'-Dithio(bisbenzothiazol) (DTBT) wurde von Sigma Aldrich und Triphenylphosphat (TPP) von VWR bezogen. Das Aluminiumhydroxid (Apyral 40 CD), das bei den Hybridschäumen eingesetzt wurde, wurde von Nabaltec AG zur Verfügung gestellt. Das Kaolinite wurde von Hofmann Inorganics bereitgestellt und das Bauxite wurde von Possehl Erzkontor bezogen.

Zinkdiethylphosphinat (Exolit OP 950) und Aluminiumdiethylphosphinat (Exolit OP 935) wurden von der Clariant AG erhalten. Aluminiumhydroxid (Alumill F505 (4,5 m<sup>2</sup>/g)) wurde von Hubron Speciality Limited bezogen. Das ATH (Pural BT (300m<sup>2</sup>/g)) wurde von Sasol bezogen. Ammoniumpolyphosphat (FR CROS S 10) wurde von der Chemischen Fabrik Budenheim KG bereitgestellt. Magnesiumhydroxid (APYMAG 30) Wurde von der Nabaltec AG gestellt. Das UP Harz basierte auf Palapreg P 17-02 und wurde von Aliancys A.G. geliefert. Aluminiumhypophosphit (Phoslite B85 AX) wurde von Italmatch Chemicals zur Verfügung gestellt. Resorcinolbis(phenylphosphat) (Aflammit® PLF 280) wurde von Thor GmbH bezogen. Tert-butylperoxybenzoat (Peroxan PB) sowie bis(4-tert-butylcyclohexyl) peroxydicarbonat (Peroxan BCC) wurden durch Pergan GmbH zur Verfügung gestellt.

### 6.2 Herstellung von Formkörpern aus flammgeschütztem EPS

Zur Herstellung von EPS Schaumkörpern, die schwefel- und phosphorhaltige Flammenschutzmittel enthalten, wurden diese zunächst mittels Extrusion in das EPS eingebracht. Hierzu wurde die gewünschte Menge an EPS-*Beads* und Phosphor sowie schwefelhaltigem Flammenschutzmittel eingewogen und innig vermischt. Die Mischung wurde anschließend mit einem Micro 5 Microextruder von DSM bei 120 °C und einer Umdrehungszahl von 90 rpm extrudiert. Das Extrudat wurde bei Verlassen des Extruders direkt mit einem Eisbad gekühlt und anschließend mithilfe eines Varicut Pelletizer 11mm von Thermo Fisher Scientific GmbH granuliert.

Um aus dem Granulat Schaumkörper zu erhalten, wurde das industrielle Herstellungsverfahren für Schaumkörper aus EPS auf den Labormaßstab angepasst. Das Prozedere besteht dabei zunächst aus dem Vorschäumen des Granulats und in einem zweiten Schritt aus der Formgebung, bei der die vorgeschäumten Partikel verschweißt werden.

Für das Vorschäumen wurde das Granulat gleichmäßig auf einem Gitter in einem Reaktor verteilt. Im Folgenden wurde für einige Minuten Wasserdampf durch den Reaktor geleitet. Bei diesem Schritt wurden vorgeschäumte Partikel erhalten. Diese wurden anschließend für 12 h gelagert. Für die Formgebung wurden die vorgeschäumten Partikel in Gitterformen mit den Dimensionen 20 x 10 x 3 cm überführt. Um die fertigen Schaumkörper zu erhalten wurden die Formen in einem Reaktor platziert und für 4 Minuten mit Wasserdampf behandelt. Der Herstellungsprozess ist in Abbildung 50 schematisch dargestellt.

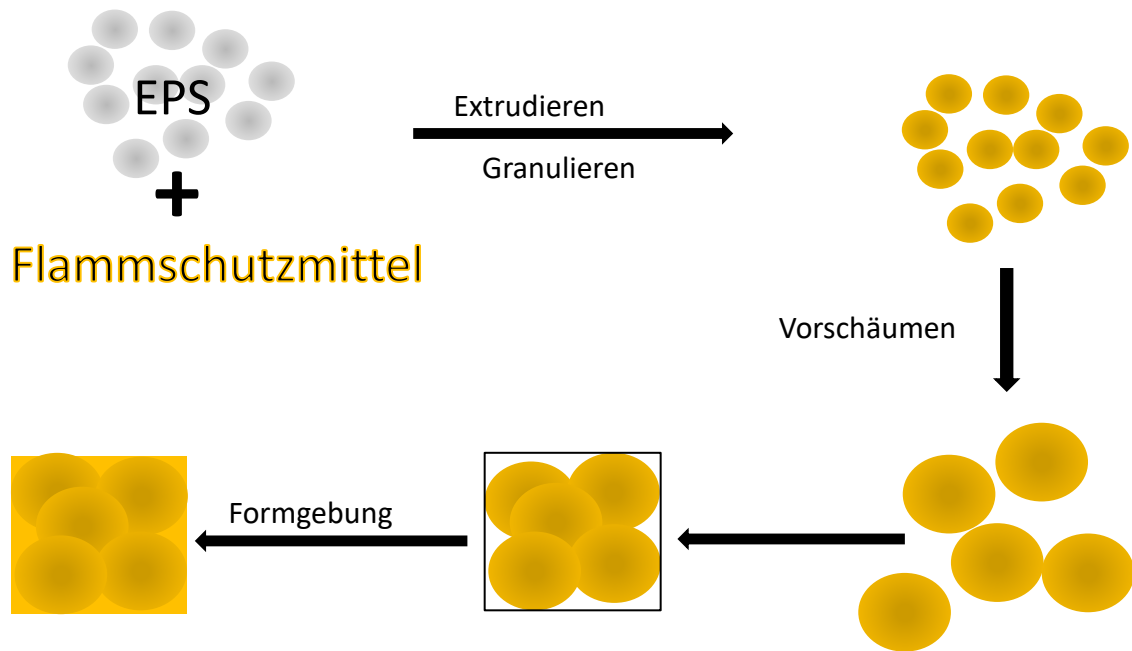


Abbildung 50: Prozessschritte zur Einarbeitung von Flamschutzmitteln in EPS und anschließender Herstellung von Schaumformkörpern .

### 6.3 Herstellung von Hybridschaumformkörpern

Für die Herstellung der Hybridschaumkörper wurde zunächst EPS wie in Kap 6.1 beschrieben mit Hilfe von Wasserdampf vorgeschäumt. Die vorgeschäumten EPS-*Beads* wurden in einem Becherglas, das mit einem Rührwerk ausgestattet war, vorgelegt. Die gewünschte Menge des Harzes wurde im nächsten Schritt mit der gewünschten Menge an Flamschutzmittel innig vermischt. Die vorgeschäumten EPS-*Beads* wurden mit den erhaltenen Harzformulierungen gleichmäßig beschichtet. Dazu wurde die Formulierung auf die *Beads* gegeben und für 5 Minuten bei 150 rpm gerührt. Im nächsten Schritt wurden die beschichteten EPS-*Beads* in eine Form gegeben und das Harz mithilfe von Mikrowellenstrahlen ausgehärtet. Dafür wurden die befüllten Formen zunächst für 3 Minuten bei 120 W bestrahlt und in einem weiteren Schritt für 4 Minuten bei 460 W. Das Herstellungsverfahren für die Hybridschäume ist in Abbildung 51 schematisch dargestellt.

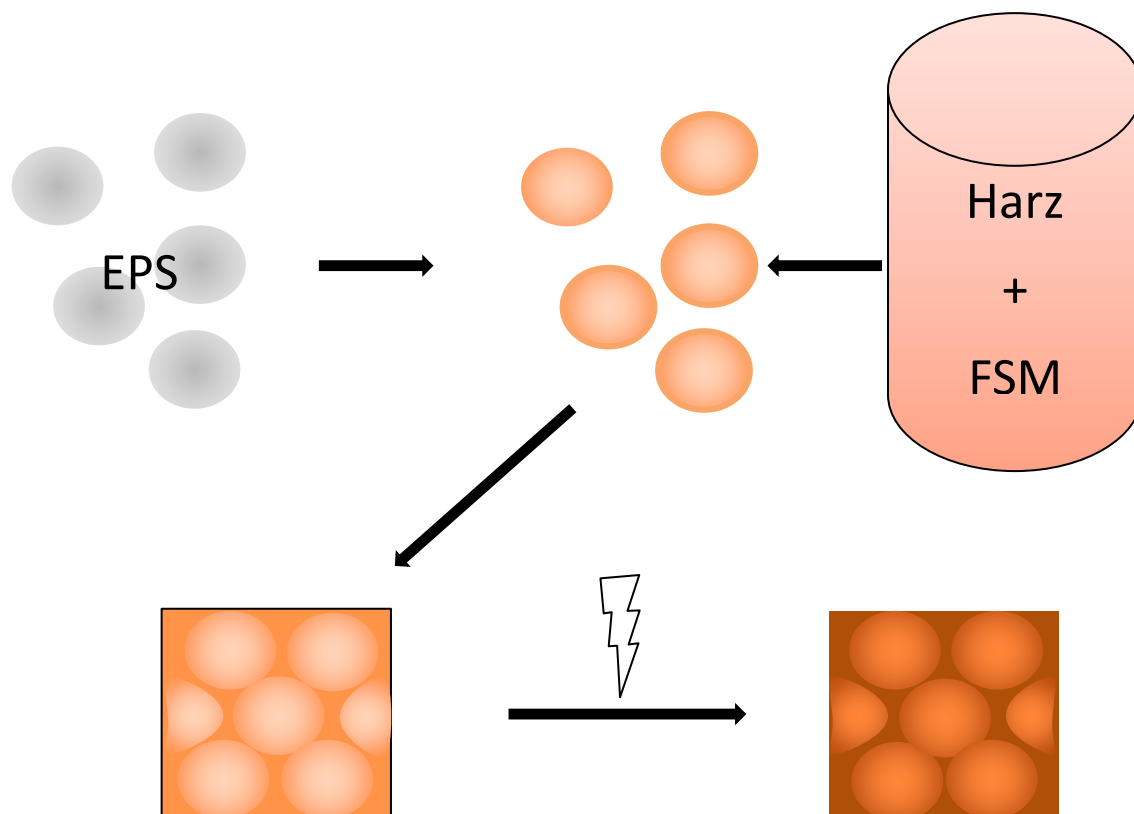


Abbildung 51: Prozess zur Herstellung von EPS-Hybridschäumen.

## 6.4 UP-Harzformulierungen

Zur Herstellung der UP-Harzformulierungen wurden die gewünschten Mengen an UP-Harz sowie der Flammschutzmittel eingewogen und die Initiatoren zugegeben. Jede Formulierung wurde mit einem Dispermaten von VMA-Getzmann GmbH für 10 Minuten bei 2000 rpm bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entgasen der Proben wurde die Formulierung in eine Form gegeben und bei 120 °C für eine Stunde ausgehärtet.

### 6.4.1 Handlaminieren

Es wurden glasfaserverstärkte UP-Harzlaminate mittels Handlaminierens hergestellt. Die einzelnen Prozessschritte sind in Abbildung 52 gezeigt. Diese sollten einen Glasfasergehalt von 40-50 wt-% beinhalten. Hierzu wurden 15 x 20 cm Zuschnitte eines Glasfasergewebes verwendet. Anschließend wurde die Harzmischung auf eine Glasfasermatte aufgetragen und gleichmäßig verteilt.

Auf die mit Harz beschichtete Glasfasermatte wurde eine weitere Matte gelegt. Um eine gleichmäßige Benetzung der Glasfasern mit Harz zu erhalten wurden die Matten mithilfe eines Handrakels angedrückt. Dieser Vorgang wurde solange wiederholt, bis das Halbzeug aus 8 Lagen Glasfasergewebe bestand. Aus dem laminierten Glasfasergewebe wurde in einem weiteren Schritt ein 16,51 cm großes Stück herausgeschnitten. Dieses wurde anschließend mit einer Laborpresse Typ HB20 300 von 50 Maschinenteknik bei 120 °C und einen Druck von 50 bar für 5 Minuten ausgehärtet. Die erhaltenen Lamine wurden

anschließend für 60 min bei 120 °C nachgetempert. Es wurden Lamine mit einer Dicke von 3 mm erhalten. Pro Ansatz wurden 200 g der jeweiligen Harzformulierung verwendet.

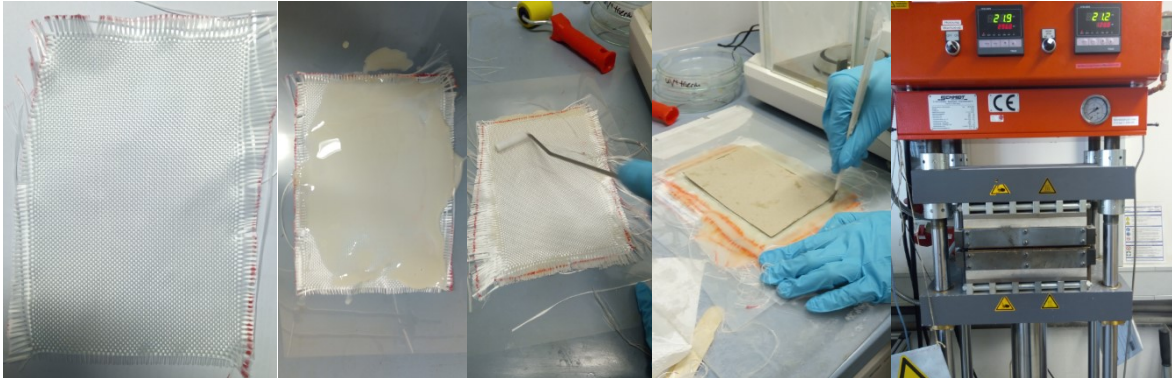


Abbildung 52: Arbeitsschritte des Handlaminierungsprozesses.

## 6.5 Analysemethoden

### 6.5.1 Dynamisch-Mechanisch-Thermische-Analyse (DMTA)

Der Speichermodul  $E'$ , der Verlustmodul  $E''$  sowie der Verlustfaktor  $\tan(\delta)$  der glasfaserverstärkten Harzformulierungen wurden mittels DMTA temperaturabhängig ermittelt, um die  $T_g$  des Materials zu ermitteln. Dazu wurden aus den ausgehärteten Formulierungen mittels Bandsäge 30 x 10 x 3 mm große Prüfkörper zugesägt. Für die Messung wurde ein Exstar 6000 der Firma Seiko Instruments unter Verwendung des Single Cantilever Biegemodus verwendet. Die Messung wurde in einem Temperaturbereich von 35 °C bis 270 °C mit einer Heizrate von 3 °C/min durchgeführt. Als Frequenz wurde 1 Hz eingestellt.

### 6.5.2 Thermogravimetrische Analyse

Thermogravimetrische Untersuchungen an den ausgehärteten Harzformulierungen sowie den flammgeschützten EPS Proben und an den verwendeten Flammenschutzmitteln wurden an einem Thermogravimeter Q500 von TA Instruments durchgeführt. Es wurden für die Harzproben und die Flammenschutzmittel etwa 40 mg, für die Schaumkörper etwa 10 mg der Probe in Keramiktiegel eingewogen. Die Messungen wurden zwischen 35 °C und 700 °C mit einer Heizrate von 10 K/min sowohl unter Luft als auch unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

### 6.5.3 Rheologische Untersuchungen

Für die rheologischen Untersuchungen an den ungehärteten Harzformulierungen wurde ein Plattenrheometer HAAKE-MARS I von Thermo Fischer Scientific, das mit einer Platte-Platte-Geometrie mit 2,5 cm Durchmesser ausgestattet war, verwendet. Für die Messung wurde 1 ml der Harzprobe auf die untere Platte aufgetragen und

---

anschließend ein Spalt von 1 mm angefahren und die Messung gestartet. Die Messungen wurden für 120 s bei einer Scherrate von 15 Hz durchgeführt.

#### **6.5.4 Rasterelektronenmikroskopie**

Morphologieuntersuchungen an den Rückständen der Harzproben, die nach der *Cone*Kalorimetrie erhalten wurden, sowie der beschichteten EPS-*Beads* wurden mithilfe eines Rasterelektronenmikroskops SM300 von Topcon durchgeführt. Die Beschleunigungsspannung betrug dabei 20 kV. Die Proben wurden vor der Messung mit einem SCD 005 Sputter Coater von BAL-TEC mit Gold besputtert.

#### **6.5.5 Kleinbrennertest Schaumkörper (Einzelflammentest (EN-ISO 11902—2))**

Der Einzelflammentest wurde an den Schaumkörpern nach EN-ISO 11925-2 in einer UL-94 Brandkammer von WAZAU durchgeführt. Abweichend von der Norm hatten die Probekörper eine Länge von 190 mm. Die hergestellten Schaumkörper wurden auf 190 x 90 x 30 mm zurechtgesägt. Um im den Schaumkörpern verbliebenes Treibmittel auszutreiben wurden die Probekörper für 24 h bei 75 °C in einem Umluftofen gelagert. Danach wurden die Probekörper weitere zwei Tage bei Normklima gelagert. Für den Brandtest wurden die Probekörper horizontal in der Brandkammer aufgehängt. Die Prüfkörper wurden vor der Beflammung mit einer Markierung 150 mm von der unteren Kante versehen. Anschließend wurden sie an der unteren Kante mit einer 50 W Flamme für 30 s beflammt. Mit Start der Beflammung wurde die Zeit gemessen, bis die Flammen eine zuvor an den Prüfkörpern angebrachte Markierung erreichten. Wurde die Markierung nicht erreicht wurde die Zeit bis zum Erlöschen der Flammen gemessen. Für jede Formulierung wurden 5 Probekörper beflammt.

#### **6.5.6 Kleinbrennertest Harzproben (UL-94 V-Test)**

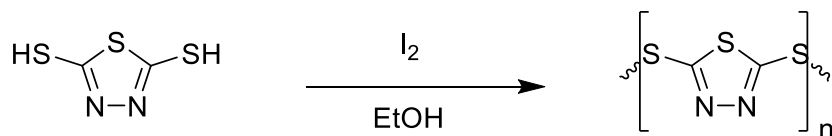
Der Kleinbrennertest für die UP-Harzproben wurde in eine UL-Testkammer nach BIN IEC 60695-11-10 durchgeführt. Die Probenmaße betrugen 125 x 13 x 3 mm. Je Formulierung wurden 5 Prüfkörper getestet.

#### **6.5.7 Cone-Kalorimetrie (EN-ISO 5660-1)**

Die *Cone*-Kalorimetrie Untersuchungen wurden nach EN-ISO-5660-1 an einem Kalorimeter von Fire Testing Technology Limited durchgeführt. Die Schaumproben wurden dabei mit einem Wärmestrom von 35 kW/m<sup>2</sup>, die UP-Harzproben mit einem Wärmestrom von 50 kW/m<sup>2</sup> bestrahlt. Der Arbeitsabstand von der Probe zum Heizstrahler betrug für alle Prüfkörper 25 mm. Die Messung für die Schaumkörper wurde beendet, sobald die Wärmefreisetzungsrate unter 30 kW/m<sup>2</sup> fiel. Die Prüfkörper hatten Ausmaße von 100 x 100 x 30 mm für die Schaumproben und 100 x 100 x 4 mm für die UP-Harzproben. Die Rückseiten der Prüfkörper wurden vor der Messung mit Aluminiumfolie bedeckt. Es wurden je Formulierung drei Prüfkörper getestet.

## 6.6 Herstellung von poly-(1,3,4-Thiadiazol-2,5-dithiol)

Die Darstellung von poly-(1,3,4-Thiadiazol-2,5-dithiol) wurde durch eine oxidative Dithiolisierung aus 1,3,4-Thiadiazol-2,5-dithiol mittels Iod durchgeführt.



60 g des 1,3,4-Thiadiazol-2,5-dithiols (399 mmol) wurden in 450 ml absolutem Ethanol bei Raumtemperatur vorgelegt. Zu der trüben gelblichen Lösung wurden innerhalb von 45 min 62,4 ml Triethylamin (450 mmol) über einen Tropftrichter zugetropft. Es entstand eine klare orangefarbene Flüssigkeit, die für eine weitere Stunde gerührt wurde. Anschließend wurden über eine halbe Stunde 101,28 g  $\text{I}_2$  (399 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung über Nacht gerührt. Dabei fiel die Zielverbindung aus. Diese wurde anschließend abfiltriert und mit heißem Ethanol gewaschen. Nach dem Trocknen wurde der erhaltene Feststoff im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es wurden 28,6 g eines gelben Feststoffs erhalten. Da der erhaltene Feststoff nicht löslich war, wurde der Umsatz der SH-Gruppen mittels IR bestimmt. Dabei wurden die folgenden Signale erhalten.

IR:  $\tilde{\nu}$  = 1499, 1378 (s), 1269 (m), 1232 (m), 1113 (w), 1036 (s), 747 (w), 717 (w), 651 (w)  $\text{cm}^{-1}$

$T_m$  = 145°C

---

## 7 Literaturverzeichnis

---

### References

1. W. Fairbairn. *An Account of the Construction of the Britannia and Conway Tubular Bridges*.
2. Zenkert D. *An introduction to sandwich construction: Student Edition*. Reprint. Warley, West Midlands: Engineering Materials Advisory Services Ltd, 2005.
3. Wesselak V, Schabbach T, Link T, et al. *Handbuch Regenerative Energietechnik*. 3rd ed. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2017.
4. Eggers U. et al. Werkstoff- und Halbzeugtechnologien für Leichtbau-Anwendungen. In: Friedrich HE (ed.) *Leichtbau in der Fahrzeugtechnik*. Wiesbaden, s.l.: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2013.
5. Masselter T and Speck T. Biomimetic Fiber-Reinforced Compound Materials. In: 2011.
6. Kingspan MEATCA. Comparing Insulation Cores used in Sandwich Panels, <https://www.kingspan.com/meati/en-in/product-groups/insulated-panel-systems/meatca-news-blog/comparing-insulation-cores-used-in-sandwich-panels> (2019).
7. Serge Bourbigot, Michel Le Bras, Robert Leeuwendal, et al. Recent advances in the use of zinc borates in flame retardancy of EVA. *Polymer Degradation and Stability* 1999; 64: 419–425, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014139109800130X> (1999).
8. Wilkie CA and Morgan AB. *Fire Retardancy of Polymeric Materials, Second Edition*: CRC Press, 2009.
9. John McAneney. The Grenfell Tower fire of June 14 and the role of Composite Sandwich Panel Cladding (2020).
10. J. McAneney. Role of Composite Sandwich Panel Cladding in Recent Hi-Rise Building Fires (2020).
11. I. Kotthoff. Brand des „Grenfell tower“ Hochhauses am 15. Juni 2017 in London: Eine Analyse der Brandausbreitung über die Fassaden.

- 
12. HOWARD G. ALLEN (ed). *Analysis and Design of Structural Sandwich Panels*: Pergamon, 1969.
  13. H. Gausepohl, R. Gellert, D. Braun, G. W. Becker (ed). *Kunststoffhandbuch 4: Polystyrol*: Hanser, 1995.
  14. Rinde JA and Hoge KG. Dynamic shear modulus of polystyrene bead foams. *J. Appl. Polym. Sci.* 1972; 16: 1409–1415.
  15. Song HY, Cheng XX and Chu L. Effect of Density and Ambient Temperature on Coefficient of Thermal Conductivity of Heat-Insulated EPS and PU Materials for Food Packaging. In: *Research on Food Packaging Technology*, pp. 152–155: Trans Tech Publications Ltd.
  16. Joshua T. Cohen, Gary Carlson, Gail Charnley, et al. A COMPREHENSIVE EVALUATION OF THE POTENTIAL HEALTH RISKS ASSOCIATED WITH OCCUPATIONAL AND ENVIRONMENTAL EXPOSURE TO STYRENE. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B* 2002; 5: 1–263.
  17. Bundesinstitut für Risikobewertung. V. *Polystyrol, das ausschließlich durch polymerisation von Styrol gewonnen wird*.
  18. J. Wagner. Halogenfree Flame Retardants for Polystyrene Foams. *Dissertation* 2012.
  19. Levchik SV and Weil ED. New developments in flame retardancy of styrene thermoplastics and foams. *Polym. Int.* 2008; 57: 431–448.
  20. H. Hintz, U. Guhr, K. Hahn, H. G. Keppler. Verfahren zur Herstellung von perlfoermigen expandierbaren styrolpolymerisaten, Deutschland, 1991.
  21. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie. 4., neubearbeitete und erweiterte Auflage, Band 22; Stähle bis Textilfärberei. Verlag Chemie, Weinheim - Deerfield Beach - Basel 3982. XIV, 716 Seiten, mit 310 Abb. und 185 Tab., Leinen mit Lederrücken DM 545,-. *Starch - Stärke* 1984; 36: 104.
  22. Reichert KH and Moritz HU. Continuous free radical polymerization in disperse systems. *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia* 1987; 10-11: 571–592.



- 
23. Wenning VH. Über den Mechanismus der dreiphasigen Emulgierung bei der Perlpolymerisation. *Die Makromolekulare Chemie* 1956; 20: 196–213.
24. Baur E, Harsch G and Moneke M. *Werkstoff-Führer Kunststoffe: Eigenschaften - Prüfungen - Kennwerte*. 11., aktualisierte Auflage, 2019.
25. Tibiletti L, Longuet C, Ferry L, et al. Thermal degradation and fire behaviour of unsaturated polyesters filled with metallic oxides. *Polymer Degradation and Stability* 2011; 96: 67–75.
26. Baskaran R, Sarojadevi M and Vijayakumar CT. Unsaturated polyester nanocomposites filled with nano alumina. *Journal of Materials Science* 2011; 46: 4864–4871.
27. Kunal W, Mukesh K and Anagha S. Flammability behavior of unsaturated polyesters modified with novel phosphorous containing flame retardants. *Polymer Composites* 2017; 38: 1483–1491.
28. Baudry A, Dufay J, Regnier N, et al. Thermal degradation and fire behaviour of unsaturated polyester with chain ends modified by dicyclopentadiene. *Polymer Degradation and Stability* 1998; 61: 441–452.
29. Ewa K-W. New polyester resins with reduced flammability and smoke evolution capacity. *Fire and Materials* 1998; 22: 253–255.
30. Kandola BK, Krishnan L, Deli D, et al. Blends of unsaturated polyester and phenolic resins for application as fire-resistant matrices in fibre-reinforced composites. Part 2: Effects of resin structure, compatibility and composition on fire performance. *Polymer Degradation and Stability* 2015; 113: 154–167.
31. Hull TR and Kandola BK (eds). *Fire Retardancy of Polymers*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2008.
32. Professor DENNIS PRICE. *Fire Retardancy of polymeric Materials*: 2nd Edition.
33. Gryn'ova G, Hodgson JL and Coote ML. Revising the mechanism of polymer autooxidation. *Org. Biomol. Chem.* 2011; 9: 480–490, <http://dx.doi.org/10.1039/C0OB00596G> (2011).

- 
34. LEWIN M and Weil E. Mechanisms and Modes of Action in Flame Retardancy of Polymers. In: 2001, pp. 31–68.
35. Morgan AB and Gilman JW. An overview of flame retardancy of polymeric materials: application, technology, and future directions. *Fire and Materials* 2013; 37: 259–279.
36. Sutker BJ. Flame Retardants. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*: American Cancer Society, 2000.
37. Darnerud P. Toxic effects of brominated flame retardants in man and in wildlife. *Environment International* 2003; 29: 841–853.
38. G. Camino, A. Maffezzoli, M. Braglia, et al. Effect of hydroxides and hydroxycarbonate structure on fire retardant effectiveness and mechanical properties in ethylene-vinyl acetate copolymer. *Polymer Degradation and Stability* 2001; 74: 457–464, <https://doi.org/10.1016%2Fs0141-3910%2801%2900167-7> (2001).
39. Rakotomalala M, Wagner S and Doring M. Recent Developments in Halogen Free Flame Retardants for Epoxy Resins for Electrical and Electronic Applications. *Materials (Basel)* 2010; 3: 4300–4327.
40. Alex TC, Kumar C, Kailath A, et al. Analysis of Mechanically Induced Reactivity of Boehmite Using Kinetics of Boehmite to  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Transformation. *Metallurgical and Materials Transactions B* 2011; 42: 592–603.
41. Dai K, Song L, Yuen RKK, et al. Enhanced Properties of the Incorporation of a Novel Reactive Phosphorus- and Sulfur-Containing Flame-Retardant Monomer into Unsaturated Polyester Resin. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 2012; 51: 15918–15926.
42. Schartel B. Phosphorus-based Flame Retardancy Mechanisms - Old Hat or a Starting Point for Future Development? *Materials* 2010; 3: 4710–4745.

- 
43. Ulrike Braun, Aliaksandr I. Balabanovich, Bernhard Scharrel, et al. Influence of the oxidation state of phosphorus on the decomposition and fire behaviour of flame-retarded epoxy resin composites. *Polymer* 2006; 47: 8495–8508, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386106011992> (2006).
44. Harper CA (ed). *Handbook of building materials for fire protection*. New York: McGraw-Hill, 2004.
45. Camino G. and Luda M.P. MECHANISTIC STUDY ON INTUMESCENCE.
46. G. Eglinton, W. McCrea, R.A. Raphael, J.A. Zabkiewicz. The Action of Base on Cyclo-octatetraene, 1,2,5,6-Tetrebromocyclooctanes, and Polybromocyclodecanes. *J. Chem. Soc* 1969: 474–479.
47. E. R. Larsen, E. L. Ecker. Thermal Stability of Fire Retardants: I, Hexabromocyclododecane (HBCD). *Journal of Fire Sciences*; 1986: 261–275.
48. ECHA. *Listing of Hexabromocyclodecane*.
49. Jeannerat D, Pupier M, Schweizer S, et al. Discrimination of hexabromocyclododecane from new polymeric brominated flame retardant in polystyrene foam by nuclear magnetic resonance. *Chemosphere* 2016; 144: 1391–1397.
50. Gu S-Y, Ekpeghere KI, Kim H-Y, et al. Brominated flame retardants in marine environment focused on aquaculture area: Occurrence, source and bioaccumulation. *Sci Total Environ* 2017; 601-602: 1182–1191.
51. Beach MW, Hull JW, King BA, et al. Development of a new class of brominated polymeric flame retardants based on copolymers of styrene and polybutadiene. *Polymer Degradation and Stability* 2017; 135: 99–110.
52. Wagner J, Deglmann P, Fuchs S, et al. A flame retardant synergism of organic disulfides and phosphorous compounds. *Polymer Degradation and Stability* 2016; 129: 63–76.

- 
53. Wang G, Chen X, Liu P, et al. Flame-retardant mechanism of expandable polystyrene foam with a macromolecular nitrogen-phosphorus intumescent flame retardant. *J. Appl. Polym. Sci.* 2017; 134: 2986.
54. BRACEGIRDLE W, CLARKE S and MCMILLAN S. Foam Composites. Patent application PCT/AU2017/050075, 2017.
55. Takashi F. Foamed Polystyrene Products and Method for Their Production. Patent application 09/485667, 2002.
56. Takashi F. Process for Producing Foam. Patent application PCT/JP2005/018642, 2006.
57. Cao B, Gu X, Song X, et al. The flammability of expandable polystyrene foams coated with melamine modified urea formaldehyde resin. *J. Appl. Polym. Sci.* 2017; 134: 9145.
58. LI Yuling, GU Xiaoyu, LIU Xishan, DONG Mingzhe, ZHANG Sheng. Preparation and Characterization of Flame Retardant EPS Foams Coated with Melamine-formaldehyde Resin. *china plastics* 2013.
59. Lifei Hu ZW. Flame Retardant and Mechanical Properties of Expanded Polystyrene Foams Containing Aluminum Phosphinate and Expandable Graphite. *International Conference on Advances in Energy, Environment and Chemical Engineering (AEECE-2015)* 2015.
60. Zong-Min Zhu, Ying-Jun Xu, Wang Liao, Shimei Xu, Yu-Zhong Wang. Highly Flame Retardant Expanded Polystyrene Foams from Phosphorus–Nitrogen–Silicon Synergistic Adhesives. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2017: 4649–4658.
61. Hong Y, Fang X and Yao D. Processing of composite polystyrene foam with a honeycomb structure. *Polym Eng Sci* 2015; 55: 1494–1503.
62. B. Curry. Comparison of Flame, Smoke and Toxicity in a Halogen-Free and a Halogenated Reinforced Composite 2002.
63. Weil ED and Levchik SV. Commercial Flame Retardancy of Unsaturated Polyester and Vinyl Resins: Review. *Journal of Fire Sciences* 2004; 22: 293–303.


- 
64. S. C. Brown, M. J. Herbert. New Developments in ATH Technology and Applications. In: *Flame retardants '92: Proceedings of the Flame Retardants '92 Conference, held at ... London, UK, 22 - 23 January 1992*. London: Elsevier, 1992, p. 100.
65. Deutsches Institut für Normung DIN EN ISO 11925-2. Prüfungen zum Brandverhalten – Entzündbarkeit von Produkten bei direkter Flammeneinwirkung – Teil 2: Einzelflammentest.
66. Scharrel Bernhard and Braun Ulrike. *Comprehensive fire behaviour assessment of polymeric materials based on cone calorimeter investigations*; 3, <https://www.degruyter.com/view/j/epoly.2003.3.issue-1/epoly.2003.3.1.177/epoly.2003.3.1.177.xml>.
67. Chiến LC. *OPTIMIZATION OF THE FLAME RETARDANT ADDITIVE FOR GREEN FLAME RETARDANT COATING FORMULATION*.
68. Morgan A and Bundy M. Cone calorimeter analysis of UL-94 V-rated plastics. *Fire and Materials* 2007; 31: 257–283.
69. Grellmann W and Seidler S. *Kunststoffprüfung*. 3., aktualisierte Aufl. München: Carl Hanser Verlag, 2015.
70. Turi EA (ed). *Thermal characterization of polymeric materials*. 2. ed. San Diego, Calif. u.a: Acad. Press, 1997.
71. Macherauch E and Zoch H-W. Rasterelektronenmikroskopie. In: *Praktikum in Werkstoffkunde: 91 ausführliche Versuche aus wichtigen Gebieten der Werkstofftechnik*. Wiesbaden: Vieweg+Teubner, 2011, pp. 289–296.
72. Pawlowski KH and Scharrel B. Flame retardancy mechanisms of triphenyl phosphate, resorcinol bis(diphenyl phosphate) and bisphenol A bis(diphenyl phosphate) in polycarbonate/acrylonitrile–butadiene–styrene blends. *Polym. Int.* 2007; 56: 1404–1414.

- 
73. Shivkumar S, Wang L and Apelian D. The lost-foam casting of aluminum alloy components. *JOM* 1990; 42: 38–44, <https://doi.org/10.1007/BF03220435> (1990).
74. Peterson JD, Vyazovkin S and Wight CA. Kinetics of the Thermal and Thermo-Oxidative Degradation of Polystyrene, Polyethylene and Poly(propylene). *Macromolecular Chemistry and Physics* 2001; 202: 775–784.
75. William M. Jackson, Robert T. Conley. High temperature oxidative degradation of phenol-formaldehyde polycondensates. *Journal of Applied Polymer Science* 1964: 2163–2193.
76. Jens Reuter. *Flammgeschützter Polystyrolschaum durch Coating vorgeschäumter Perlen*. Masterthesis, TU Darmstadt. Darmstadt, 2016.
77. Wang Y, Le Zhang, Yang Y, et al. Synergistic flame retardant effects and mechanisms of aluminum diethylphosphinate (ALPi) in combination with aluminum trihydrate (ATH) in UPR. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2016; 125: 839–848, <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-016-5459-x> (2016).
78. Lin Y, Jiang S, Hu Y, et al. Hybrids of aluminum hypophosphite and ammonium polyphosphate: Highly effective flame retardant system for unsaturated polyester resin. *Polymer Composites* 2016: n/a-n/a, <http://dx.doi.org/10.1002/pc.24128> (2016).
79. Döring M, Ciesielski M and Heinzmann C. Synergistic Flame Retardant Mixtures in Epoxy Resins. In: Morgan AB, Wilkie CA and Nelson GL (eds) *Fire and Polymers VI: New Advances in Flame Retardant Chemistry and Science*: American Chemical Society, 2012, pp. 295–309.
80. Li Z and Qu B. Flammability characterization and synergistic effects of expandable graphite with magnesium hydroxide in halogen-free flame-retardant EVA blends. *Polymer Degradation and Stability* 2003; 81: 401–408.

- 
81. Yan Y-W, Huang J-Q, Guan Y-H, et al. Flame retardance and thermal degradation mechanism of polystyrene modified with aluminum hypophosphite. *Polymer Degradation and Stability* 2014; 99: 35–42.
82. Zhao B, Chen L, Long J-W, et al. Aluminum Hypophosphite versus Alkyl-Substituted Phosphinate in Polyamide 6: Flame Retardance, Thermal Degradation, and Pyrolysis Behavior. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 2013; 52: 2875–2886.
83. Braun U, Bahr H, Sturm H, et al. Flame retardancy mechanisms of metal phosphinates and metal phosphinates in combination with melamine cyanurate in glass-fiber reinforced poly(1,4-butylene terephthalate): The influence of metal cation. *Polym. Adv. Technol.* 2008; 19: 680–692.
84. Vothi H, Nguyen C, Lee K, et al. Thermal stability and flame retardancy of novel phloroglucinol based organo phosphorus compound. *Polymer Degradation and Stability* 2010; 95: 1092–1098.
85. ScharTEL B and Hull TR. Development of fire-retarded materials—Interpretation of cone calorimeter data. *Fire and Materials* 2007; 31: 327–354.
86. Samyn F, Bourbigot S, Duquesne S, et al. Effect of zinc borate on the thermal degradation of ammonium polyphosphate. *Thermochimica Acta* 2007; 456: 134–144.
87. P.R. Hornsby, J. Wang, R. Rothon, G. Jackson, G. Wilkinson, K. Cossick. Thermal decomposition behavior of polyimide fire-retardant compositions containing magnesium hydroxide filler. *Polymer Degradation and Stability* 1996: 235–249.
88. Devasahayam S and Strezov V. Thermal decomposition of magnesium carbonate with biomass and plastic wastes for simultaneous production of hydrogen and carbon avoidance. *Journal of Cleaner Production* 2018; 174: 1089–1095.
89. Ulrike B, Horst B, Heinz S, et al. Flame retardancy mechanisms of metal phosphinates and metal phosphinates in combination with melamine cyanurate in glass-fiber reinforced poly(1,4-butylene

- 
- terephthalate): the influence of metal cation. *Polymers for Advanced Technologies* 2008; 19: 680–692.
90. Braun U and Schartel B. Flame Retardancy Mechanisms of Aluminium Phosphinate in Combination with Melamine Cyanurate in Glass-Fibre-Reinforced Poly(1,4-butylene terephthalate). *Macromol. Mater. Eng.* 2008; 293: 206–217.
91. Bai Z, Song L, Hu Y, et al. Preparation, Flame Retardancy, and Thermal Degradation of Unsaturated Polyester Resin Modified with a Novel Phosphorus Containing Acrylate. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013; 52: 12855–12864.
92. Tibiletti L, Longuet C, Ferry L, et al. Thermal degradation and fire behaviour of unsaturated polyesters filled with metallic oxides. *Polymer Degradation and Stability* 2011; 96: 67–75, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391010004064> (2011).
93. Wang Y and Zhang J. Thermal stabilities of drops of burning thermoplastics under the UL 94 vertical test conditions. *J Hazard Mater* 2013; 246-247: 103–109.
94. Chen X, Hu Y, Jiao C, et al. Preparation and thermal properties of a novel flame-retardant coating. *Polymer Degradation and Stability* 2007; 92: 1141–1150.
95. Bourbigot S, Duquesne S, Sébih Z, et al. Synergistic Aspects of the Combination of Magnesium Hydroxide and Ammonium Polyphosphate in Flame Retardancy of Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer. In: *Fire and Polymers IV*: American Chemical Society, 2005, pp. 200–212.





---

Datum: 05.08.2020

### Erklärung der Übereinstimmung

Ich erkläre hiermit, dass die elektronische Version der Doktorarbeit mit der schriftlichen Version übereinstimmt. Die elektronische Version liegt dem Prüfungssekretariat vor.

---

Jens Reuter

---

Datum: 05.08.2020

### Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt und noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

---

Jens Reuter